SYNTHESE UND SOLVOLYSE SUBSTITUIERTER 1-CYCLOBUTENYL-NONAFLATE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

GERHARD AUCHTER

aus Aalen

1983

SYNTHESE UND SOLVOLYSE SUBSTITUIERTER 1-CYCLOBUTENYL-NONAFLATE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

GERHARD AUCHTER

aus Aalen

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 26.4.1983

Dekan: Prof. Dr. J. Strähle

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Hanack

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer

Diese Dissertation wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Michael Hanack danke ich für die Anregung zum Thema und die Unterstützung bei der Durchführung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547611_0034

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
ALLGEMEINER TEIL		
1.	Das 1-Cyclobutenylkation und seine Isomeren	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Cyclische Vinylkationen	2
1.3.	1-Cyclobutenyl-, Cyclopropylidenmethyl- und Homopropargylkationen	3
1.4.	Solvolyse substituierter 1-Cyclobutenyl-nonaflate	8
2.	Aufgabenstellung	11
3.	Synthese der substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate	13
3.1.	Syntheseweg	13
3.2.	Synthese der substituierten Cyclobutanone	13
3.2.1.	Cycloadditionen von Olefinen mit Haloketenen	13
3.2.1.1.	3-Cyclopropylcyclobutanon (37)	16
3.2.1.2.	2,3-Dimethylcyclobutanon (42a), Bicyclo[3.2.0]-heptan-6-on (42b) und Bicyclo[4.2.0]octan-7-on (42c)	18
3.2.1.3.	2,3,4-Trimethylcyclobutanon (46)	19
3.2.2.	Synthesen nach van Leusen	21
3.2.2.1.	Darstellung der substituierten 1,3-Dibrom-propane 56	22
3.2.2.2.	2-Cyclopropylcyclobutanon (55a), 3-Isopropyl-cyclobutanon (55b) und 2,4-Dimethylcyclo-butanon (55c)	23
3.3.	Synthese der Nonaflate	24
3.3.1.	Mechanismus	24
3.3.2.	Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeuten	26

3.3.3.	Charakterisierung der Nonaflate	28
3.3.4.	Synthese von 1-Cyclobutenyl-nonaflat (10), 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32), 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a) und 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b)	29
3.3.5.	Nonaflate aus Cyclobutanonen mit 2-Substituenten	29
3.3.5.1.	2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (30) und 4-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (67)	31
3.3.5.2.	2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a)	31
3.3.5.3.	cis-2,3-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68b)	31
3.3.5.4.	Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-6-yl-nonaflat (69b)	32
3.3.5.5.	Bicyclo[4.2.0]octenyl-nonaflate	32
3.3.5.6.	Bicyclo[6.2.0]decenyl-nonaflate	32
3.3.5.7.	2,4-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (70)	34
3.3.5.8.	Versuch der Synthese eines 2,3,4-trimethyl-substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflats	34
4.	Solvolyseprodukte	35
4.1.	Informationen aus der Produktzusammensetzung	35
4.2.	Methoden der Produktaufklärung	41
4.3.	2-Substituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflate	43
4.4.	3-Substituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflate	49
4.5.	Dimethylsubstituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflate	60
4.6.	Bicyclische Nonaflate	68
4.6.1.	Die "Saizew"-Nonaflate 68c und 68d	68
4.6.2.	Die "Hofmann"-Nonaflate 69b, 69c und 69d	71
5.	Solvolysegeschwindigkeiten	75
5.1.	Meßmethode	75
5.2.	Ergebnisse	76
5.3.	Diskussion	79

5.3.1.	Einfach substituierte Nonaflate	79
5.3.2.	Nonaflate mit Substituenten an zwei Kohlenstoffatomen	82
6.	Zusammenfassung	85
EXPERIMENTELLER TEIL		
7.	Vorbemerkungen	88
8.	Synthesen der substituierten Cyclobutanone	90
8.1.	3-Cyclopropylcyclobutanon (37)	90
8.1.1.	Cyclopropylmethyltosylhydrazon	90
8.1.2.	Vinylcyclopropan (38)	91
8.1.3.	3-Cyclopropylcyclobutanon (37)	91
8.2.	2,3-Dimethylcyclobutanon (42a)	93
8.3.	Bicyclische Cyclobutanone	94
8.3.1.	8,8-Dichlor-bicyclo[4,2.0]octan-7-on (44c)	94
8.3.2.	Bicyclo[4.2.0]octan-7-on (42c)	95
8.3.3.	Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (42b)	95
8.4.	2,3,4-Trimethylcyclobutanon (46)	96
8.5.	Cyclobutanon (49), 2-Methylcyclobutanon (53) und 3-Methylcyclobutanon (54)	97
8.6.	2-Cyclopropylcyclobutanon (55a)	97
8.6.1.	3-Cyclopropyl-3-oxo-propionsäureethylester (57)	97
8.6.2.	1-Cyclopropyl-1,3-propandiol (58a)	98
8.6.3.	1-Cyclopropyl-1,3-dibrompropan (56a)	99
8.6.4.	2-Cyclopropyl-1-isocyano-1-tosylcyclobutan (60a)	100 100
8.6.5.	2-Cyclopropylcyclobutanon (55a)	101
8.7.	3-Isopropylcyclobutanon (55b)	102
8.7.1.	Isopropylmalonsäurediethylester (59)	102

8.7.2.	2-Isopropyl-1,3-propandiol (58b)	102
8.7.3.	2-Isopropyl-1,3-dibrompropan (56b)	103
8.7.4.	1-Isocyano-3-isopropyl-1-tosylcyclobutan (60b)	103
8.7.5.	3-Isopropylcyclobutanon (55b)	104
8.8.	2,4-Dimethylcyclobutanon (55c)	105
8.8.1.	2,4-Dibrompentan (56c)	105
8.8.2.	1-Isocyano-2,4-dimethyl-1-tosylcyclobutan (60c)	105
8.8.3.	2,4-Dimethylcyclobutanon (55c)	105
9.	Synthesen der substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate	106
9.1.	1-Cyclobutenyl-nonaflat (10)	107
9.2.	3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32)	107
9.3.	3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a)	108
9.4.	3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b)	109
9.5.	2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (30)	111
9.6.	4-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (67)	111
9.7.	2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a)	112
9.8.	cis-2,3-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68b)	113
9.9.	Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-6-yl-nonaflat (69b)	114
9.10.	Bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en-8-yl-nonaflat (68c)	115
9.11.	Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-7-yl-nonaflat (69c)	115
9.12	Bicyclo[6.2.0]decenyl-nonaflate (68d und 69d)	116
9.13.	2,4-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (70)	117
10.	Solvolysen	118
10.1.	Durchführung der Solvolysen und Identifizierung der Solvolyseprodukte	118
10.1.1.	Analytisches Verfahren	118
10.1.2.	Halbpräparatives Verfahren	119

10.2.	Solvolyseprodukte	120
10.2.1.	Solvolyseprodukte von 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a)	120
10.2.2.	Solvolyseprodukte von 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32)	121
10.2.3.	Solvolyseprodukte von 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a)	124
10.2.4.	Solvolyseprodukte von 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b)	126
10.2.5.	Solvolyseprodukte der dimethylsubstituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate 68b und 70	129
10.2.6.	Solvolyseprodukte der bicyclischen "Saizew"-Nonaflate 68c und 68d	131
10.2.7.	Solvolyseprodukte der bicyclischen "Hofmann"-Nonaflate 69b, 69c und 69d	132
10.3.	Kinetische Messungen	134
11.	Literatur	135

Abkürzungen

AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut
An	p-Anisyl (p-Methoxyphenyl)
CP	Cyclopropyl
d	Tage, Dublett
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie, Gaschromatogramm
h	Stunde
IR	Infrarot
m	Multiplett
mc	zentriertes Multiplett
MS	Massenspektroskopie, Massenspektrum
Nf	Nonafluorbutansulfonyl ($C_4F_9SO_2$)
NMR	Kernresonanz
Ph	Phenyl
q	Quartett
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett
Tf	Trifluormethansulfonyl (CF_3SO_2)
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
TMS	Tetramethylsilan
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

ALLGEMEINER TEIL

1. Das 1-Cyclobutenylkation und seine Isomeren

1.1. Einleitung

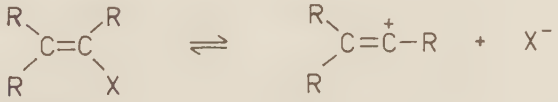
Die Untersuchung reaktiver Zwischenstufen bildet eine der Grundlagen der modernen Organischen Chemie, da sie ein allgemeines Verständnis einer unüberschaubaren Zahl scheinbar ganz verschiedener chemischer Reaktionen ermöglicht. Carbeniumionen (1) sind besonders wichtige und gut untersuchte Reaktionszwischenstufen [1].

1

2

Mit disubstituierten Carbeniumionen wie den Vinylkationen 2 beschäftigt sich die Forschung jedoch erst seit Mitte der sechziger Jahre näher [2,3], da sie wegen ihrer im Vergleich zu den trisubstituierten Carbeniumionen 1 hohen Energie [3] nicht ohne weiteres erzeugt werden können.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten, zu Vinylkationen zu gelangen [3,4], nimmt die direkte heterolytische Spaltung der C-X-Bindung in einem geeigneten Vinylsubstrat 3 als die augenfälligste Methode eine zentrale Stellung ein.



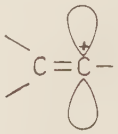
3 ⇌ 4

Ein Weg, um so die Bildung eines Vinylkations zu ermöglichen, ist die Stabilisierung von 4 durch stark elektronenschiebende Substituenten R [3,4]. Derartig stabilisierte Vinylkationen können unter Bedingungen erhalten werden, die denen zur Erzeugung der "gewöhnlichen" Carbeniumionen 1 vergleichbar sind.

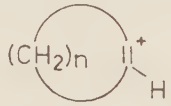
Die Erzeugung der weniger stabilen offenkettigen oder cyclischen einfachen Alkylvinylkationen in kondensierter Phase ist dagegen nur durch die Verwendung sehr guter Abgangsgruppen X in stark solvatisierenden und wenig nucleophilen Lösungsmitteln möglich [3,4]. Vinylderivate 3 mit den "Superabgangsgruppen" Trifluormethansulfonat-(Triflat-) oder Nonafluorbutansulfonat-(Nonaflat-)Rest reagieren beispielsweise 10^6 bis 10^8 mal schneller nach S_N1 als Chloride oder Bromide [3,5].

1.2. Cyclische Vinylkationen

Nach theoretischen Berechnungen ist für Vinylkationen eine lineare Struktur 5 mit sp-hybridisiertem C-Atom und vakantem p-Orbital energetisch am günstigsten [6].



5



6 n=2,3,...

Es ist daher zu erwarten, daß die Stabilität unsubstituierter cyclischer Vinylkationen 6 von der Ringgröße abhängt. Die Solvolysegeschwindigkeit cyclischer Vinylderivate sollte deshalb mit steigender Ringgröße zunehmen, da das intermediäre Vinylkation in einem größeren Ring leichter die lineare Geometrie

einnehmen kann.

Abbildung 1 zeigt die relativen Solvolysegeschwindigkeiten einiger cyclischer Vinylderivate in Wasser-Ethanol-Gemischen [7].

Abbildung 1

	7	8	9	10
$k_{rel.}$	12800	1	0.05	3700

1-Cyclooctenyl-nonaflat (7) solvolysiert 12 800 mal schneller als 1-Cyclohexenyl-nonaflat (8). Das Maximum der Solvolysegeschwindigkeit in dieser Reihe liegt beim Neunring [8], während 1-Cyclopentenyl-nonaflat (9) aufgrund der Ringspannung im entstehenden Kation nicht mehr nach einem S_N1-Mechanismus, sondern unter nucleophilem Angriff des Lösungsmittels auf das Schwefelatom der Abgangsgruppe (O-S-Spaltung) reagiert [9].

In dieser Reihe überrascht, daß 1-Cyclobutenyl-nonaflat (10) 3 700 mal schneller solvolysiert als 8, und zwar eindeutig nach einem S_N1-Mechanismus über das 1-Cyclobutenylkation (6, n=2) [10]. Dieses cyclische Vinylkation besitzt demnach trotz der zu erwartenden hohen Ringspannung eine außergewöhnlich große Stabilität.

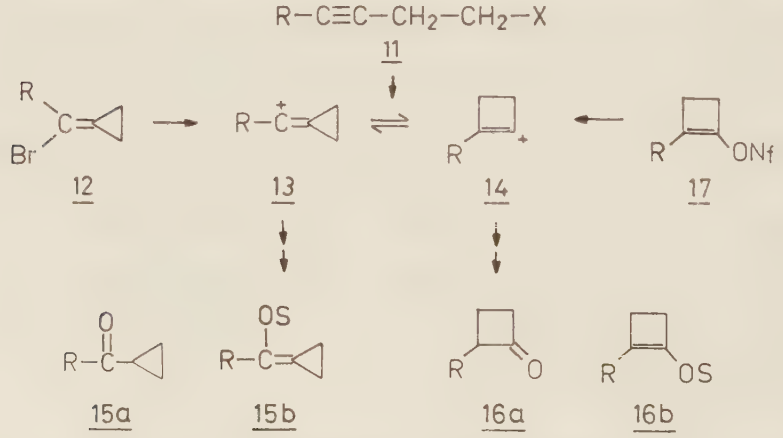
1.3. 1-Cyclobutenyl-, Cyclopropylidenmethyl- und Homopropargyl-Kationen

Das Auftreten einer 1-Cyclobutenyl-Zwischenstufe wurde schon vor den Solvolysen von 1-Cyclobutenyl-nonaflaten postuliert,

um die Bildung von Cyclobutanonen bei den Solvolysen von Homopropargylderivaten 11 [11] und Cyclopropylidenmethylbromiden 12 [12] zu erklären.

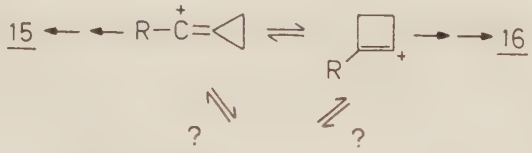
Die Solvolyse von reaktiven Verbindungen der Struktur 11 verläuft unter Beteiligung der Dreifachbindung über einen asymmetrischen S_N2-Übergangszustand [13] und führt zunächst zu den Kationen 13 und 14, die dann mit dem Solvens zu den Produkten 15 bzw. 16 abreagieren [11]. Diese Reaktion wurde in Analogie zur vorher bekannten Homoallylumlagerung [14] Homopropargylumlagerung genannt.

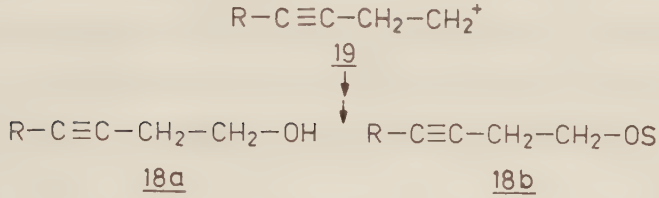
Cyclopropylidenmethylbromide 12 zeigen eine im Vergleich zu anderen Vinylbromiden hohe Solvolysegeschwindigkeit und reagieren über die gleichen Zwischenstufen zu Produkten, wie sie auch durch die Homopropargylumlagerung entstehen [12].



Die Produkte 15 und 16 wurden auch bei den Solvolysen von 1-Cyclobutenyl-nonaflaten 17 gefunden [15], d.h. die Ionen 13 und 14 treten offenbar bei allen diesen Reaktionen unabhängig von der Struktur der Ausgangsverbindung auf.

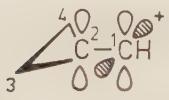
Oft findet man bei den Solvolysen von 11, 12 und 17 auch die Produkte 18. Dies führte zu der Annahme, daß bei dieser Reaktion auch noch eine dritte Zwischenstufe, das Homopropargylkation 19, beteiligt ist.

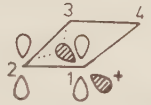


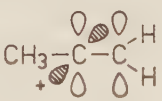


Ein solches primäres Carbeniumion sollte jedoch sehr instabil sein, während die vergleichsweise hohe Stabilität von 13 und 14 durch nichtklassische Wechselwirkung erklärt werden kann [3,4].

Abbildung 2







Im Cyclopropylidenmethylkation 20 kann das in der Dreiringebene liegende unbesetzte p-Orbital wegen der Kürze der Doppelbindung leicht mit den beiden benachbarten Dreiring-σ-Bindungen, die einen starken p-Charakter besitzen, in Wechselwirkung treten, und beim 1-Cyclobutenylkation 21 ist eine Wechselwirkung der C-2 - C-3 - σ-Bindung mit dem vakanten p-Orbital an C-1 möglich (Abb.2).

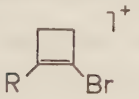
In beiden Fällen wird die positive Ladung über mehrere Kohlenstoffatome verteilt, was zu einer Stabilisierung der Ionen führt. 20 ist das einzige bekannte stabile primäre Vinylkation.

Die hier beschriebenen Vorstellungen wurden durch MO-Berechnungen, sowohl nach halbempirischen (CNDO/2, MINDO/3)[16,17] als auch nach ab-initio-Verfahren [17] bestätigt.
Danach ist das primäre Cyclopropylidenmethylkation 20 um 25-34 kJ/Mol (6-8 kcal/Mol) stabiler als das sekundäre Methylethenylkation 22 (Abb.2). Das 1-Cyclobutenylkation 21 ist um weitere 21-29 kJ/Mol (5-7 kcal/Mol) stabiler, und seine nichtklassische Struktur kommt in den errechneten Bindungslängen - die Abstände C-1 - C-3 und C-2 - C-3 sind nahezu gleich groß - deutlich zum Ausdruck. Auch beim Cyclopropylidenmethylkation 20 ergeben sich Veränderungen der Molekülgeometrie [17]. Infolge der nichtklassischen Wechselwirkung sind die Abstände C-1 - C-2 und C-3 - C-4 kürzer, die Abstände C-2 - C-3 und C-2 - C-4 dagegen länger als in Methylencyclopropan [18].
Für das dritte Isomere, das Homopropargylkation (19,R=H) wurde kein Minimum auf der Energiehyperfläche gefunden, d.h. 19(R=H) stellt keine stabile Zwischenstufe dar.

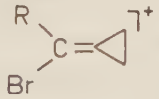
Berechnungen des 2-Methyl-1-cyclobutenylkations (14,R=CH_3) und des Methylcyclopropylidenmethylkations (13,R=CH_3) [17] zeigten, daß sich die relativen Stabilitäten der Ionen 20 und 21 durch Substituenten unter Umständen stark verschieben können. Offensichtlich wirkt der Methylrest in 13(R=CH_3) stärker stabilisierend als in 14(R=CH_3), wo er weiter vom vakanten p-Orbital entfernt ist.

13(R=CH_3) und 14(R=CH_3) sind beide stabiler als ihre unsubstituierten Analoga, unterscheiden sich aber kaum noch in ihrer Energie.

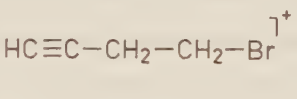
Die Existenz zweier verschiedener stabiler $C_4H_5^+$-Ionen in der Gasphase, denen die Strukturen 20 und 21 zugeordnet wurden, konnte mit Hilfe der Kollisions-Aktivierungs-Massenspektroskopie nachgewiesen werden [19]. Die Bestimmung der Energiebilanz bei der Abspaltung eines Bromradikals aus den Verbindungen 23a, 24a und 25a im feldfreien Raum des Massenspektrometers in Verbindung mit Linienformanalysen läßt weitere Rückschlüsse zu [19]: Danach gibt es beim 1-Cyclobutenylkation keine Hinweise auf eine Isomerisierung, während sich das Cyclopropylidenmethylkation zumindest teilweise zu einem stabileren Ion, d.h. zum 1-Cyclobutenylkation, umlagert. Das Homopropargylkation (19,R=H), das aus 25a entstehen sollte, ist in der Gasphase nicht stabil, sondern lagert sofort zu 21 oder 20 um.



23



24



25

a: R = H b: R = Ph

Die phenylsubstituierten Bromide 23b, 24b und 25b wurden auf die gleiche Art untersucht [20]. Dabei zeigte sich, daß die Kationen 13(R=Phenyl) und 14(R=Phenyl) in der Gasphase keine Umlagerung eingehen, während das instabile 19(R=Phenyl) sich ausschließlich zu 14(R=Phenyl) umlagert. Bei solvolytischen Experimenten wurden unabhängig davon, ob die phenylsubstituierte Ausgangsverbindung Cyclobutenyl-, Cyclopropylidenmethyl- oder Homopropargylstruktur besaß, Folgeprodukte aller drei

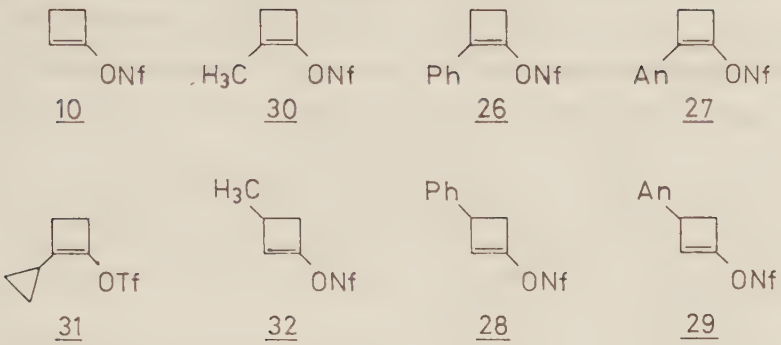
isomeren Kationen gefunden [3,4,11,15,21]. Dieser Widerspruch bestätigt einmal mehr, daß die Verhältnisse in kondensierter Phase sich oft beträchtlich von denen in der Gasphase unterscheiden. Solvolytische und Gasphasenexperimente ergänzen sich zwar, können sich aber gegenseitig keinesfalls ersetzen.

1.4. Solvolyse substituierter 1-Cyclobutenyl-nonaflate

Zur Untersuchung der isomeren $C_4H_5^+$-Kationen ist es sinnvoll, substituierte Ausgangsverbindungen zu synthetisieren und den Einfluß der Substituenten auf Solvolysegeschwindigkeit und Produktverteilung zu untersuchen. Dabei kommen wegen der hohen Energie der entstehenden Reaktionszwischenstufen praktisch nur elektronenschiebende Substituenten in Frage, d.h. solche, die die positive Ladung zusätzlich stabilisieren.

Die Erzeugung der verschieden substituierten $C_4H_5^+$-Ionen erfolgt besonders günstig ausgehend von den 1-Cyclobutenyl-nonaflaten. Cyclopropylidenmethylderivate mit ähnlich guten Abgangsgruppen konnten noch nicht synthetisiert werden, und bei den Homopropargylderivaten tritt in Konkurrenz zu der erwünschten Beteiligungsreaktion der Dreifachbindung meist auch direkte nucleophile Substitution durch das Solvens ein, wodurch die Produktverteilung und vor allem die Kinetik der Solvolyse unkontrollierbar beeinflußt wird. Eine direkte Erzeugung der 1-Cyclobutenylkationen ist auch schon deshalb wünschenswert, weil diese Spezies hinsichtlich ihrer ungewöhnlichen Struktur und Stabilität wohl das interessanteste der drei $C_4H_5^+$-Isomeren darstellt.

Abbildung 3



Bisher wurden die in Abbildung 3 dargestellten 1-Cyclobutenyl-nonaflate bzw. -triflate synthetisiert, zum Teil aber aufgrund der Syntheseschwierigkeiten nur in sehr geringen Mengen und nicht befriedigender Reinheit [3,15]. Sie wurden in verschiedenen Lösungsmitteln solvolysiert, wobei in den meisten Fällen Produktzusammensetzung und Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden.

Dabei zeigte sich, daß Arylreste als Substituenten für die Untersuchung der 1-Cyclobutenylkationen wenig geeignet sind. Die Solvolysegeschwindigkeit der 2-arylsubstituierten Nonaflate 26 und 27 ist genauso groß wie die des unsubstituierten Nonaflats 10 bzw. nur unwesentlich größer [15], d.h. das entstehende 1-Cyclobutenylkation wird durch den Arylrest nicht oder nur unwesentlich zusätzlich stabilisiert. Dieses Ergebnis wurde mit dem negativen induktiven Effekt des aromatischen Rings erklärt [15]. Eine mesomere Stabilisierung würde eine Drehung des Arylrestes erfordern, der bei 26 und 27 in der gleichen Ebene wie der Vierring liegt.

Bei den 3-arylsubstituierten Nonaflaten 28 und 29 ist aufgrund der Konjugationsmöglichkeit mit dem aromatischen Ring

die Geschwindigkeit der thermischen Öffnung des Vierrings zu einem Dienyl-nonaflat größer als die Solvolysegeschwindigkeit, sodaß Aussagen über die Stabilität der entsprechenden Cyclobutenylkationen nicht möglich sind.

Bei der Solvolyse von 30 zeigte sich dagegen deutlich der stabilisierende Einfluß einer Methylgruppe in 2-Stellung des 1-Cyclobutenyl-nonaflats: 30 solvolysiert in 50% Ethanol 130 mal schneller als 10 [15,22].
Die Solvolysegeschwindigkeit von 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyltriflat (31) wurde nicht gemessen, jedoch ergaben sich Anhaltspunkte für eine hohe Reaktivität dieses Triflats [23].
Ebenso zeigte die Solvolyse von 3-Methyl-1-cyclobutenylnonaflat (32) einen stabilisierenden Einfluß der Methylgruppe in 3-Stellung an.

Geschwindigkeitskonstanten und Produktzusammensetzung bei den Solvolysen von 10, 30, 31 und 32 werden an späterer Stelle dieser Arbeit nochmals diskutiert und zu den neuen Ergebnissen in Beziehung gesetzt.

2. Aufgabenstellung

Die bisherigen Untersuchungen an substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflaten ergaben noch keinen genauen Überblick über die Auswirkungen von Substituenten auf Stabilität und Umlagerungsverhalten des 1-Cyclobutenylkations. Arylsubstituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflate wie 26, 27, 28 und 29 (S.9) lassen in dieser Hinsicht nur eingeschränkte Aussagen zu, und von den übrigen bisher bekannten 1-Cyclobutenyl-nonaflaten konnten aufgrund der Syntheseschwierigkeiten nur 10 und 30 in ausreichender Menge und Reinheit erhalten werden. 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-triflat (31) kann wegen der nicht identischen Abgangsgruppe hinsichtlich seines Solvolyseverhaltens nicht direkt mit den Nonaflaten verglichen werden. Insgesamt war also bisher ein exakter Vergleich der Effekte verschiedener Substituenten an gleicher Position des 1-Cyclobutenylkations ebensowenig möglich wie der gleicher Substituenten an verschiedener Position.

Aufgabe dieser Arbeit war es, unter Berücksichtigung des bisherigen Erkenntnisstandes eine vergleichende solvolytische Untersuchung von substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflaten durchzuführen. Dazu sollten eine Reihe von in 2-, 3- und 4-Stellung einfach und z.T. mehrfach substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflaten in ausreichender Menge synthetisiert werden. Zur Untersuchung von induktiven, mesomeren und sterischen Einflüssen sollten als stabilisierende Substituenten sowohl Alkylreste (Methyl- und Isopropylrest) als auch der Cyclopropylrest verwendet werden, der in seiner Fähigkeit zur Stabilisierung einer positiven Ladung mit dem Phenylrest vergleichbar ist.

Das Schwergewicht sollte dabei auf die noch wenig untersuchten 3-substituierten Nonaflate gelegt werden, deren Verhalten wegen der nichtklassischen Struktur des 1-Cyclobutenylkations mit positiver Partialladung am Kohlenstoffatom 3 besonders interessant ist.

Um den Einfluß höherer Ringspannung zu untersuchen, waren schließlich auch bicyclische Cyclobutenyl-nonaflate zu synthetisieren, bei denen zwei benachbarte Kohlenstoffatome (C-2 und C-3 bzw. C-3 und C-4) durch alicyclische Ringe überbrückt sind (siehe S.30). Dabei sollte insbesondere ein Vergleich der Solvolyseprodukte mit denen ermöglicht werden, die über die gleichen kationischen Zwischenstufen durch Homopropargylumlagerung entstehen [24].

Von allen synthetisierten Nonaflaten sollten unter streng vergleichbaren Bedingungen Solvolysen durchgeführt werden. Zu diesem Zweck mußten auch die Nonaflate 10, 30 und 32 nochmals dargestellt sowie ein Syntheseweg für das bisher unbekannte 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (31-ONf) gefunden werden.

Die Ergebnisse der Produktanalysen und der Messungen der Solvolysegeschwindigkeiten sollten Aussagen über die Stabilität und Umlagerungstendenz der im Verlauf der Solvolysen auftretenden kationischen Zwischenstufen ermöglichen.

Am Ende der vorliegenden Arbeit wird versucht, ein umfassendes Modell des 1-Cyclobutenyl - Cyclopropylidenmethyl - Homopropargyl - Kationensystems zu formulieren, mit dem alle experimentellen Ergebnisse erklärt werden können, und das Voraussagen über die Zusammensetzung von Solvolyseprodukten und über Solvolysegeschwindigkeiten in diesem Kationensystem ermöglicht.

3. Synthese der substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate

3.1. Syntheseweg

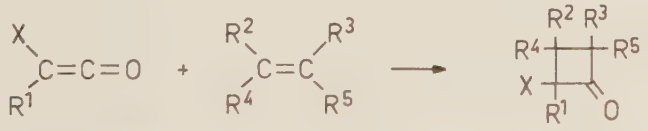
Von den verschiedenen bisher bekannten Methoden zur Synthese von Vinylperfluoralkansulfonaten [5] ist für die Synthese der entsprechenden Vierringverbindungen nur eine anwendbar: die Umsetzung einer enolisierbaren Carbonylverbindung mit dem Anhydrid der jeweiligen Perfluoralkansulfonsäure. Zur Synthese eines 1-Cyclobutenyl-nonaflats muß also ein geeignet substituiertes Cyclobutanon mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (33) umgesetzt werden (siehe Schema 8 ff., S.29).

3.2. Synthese der substituierten Cyclobutanone

Unter der Vielzahl der inzwischen bekannten Cyclobutanonsynthesen [25] wurden zwei als für die Darstellung alkylsubstituierter Cyclobutanone besonders günstig ausgewählt: die 2+2-Cycloaddition von Olefinen mit Haloketenen [26] und das der Malonestersynthese verwandte Verfahren von v a n L e u s e n [27].

3.2.1. Cycloadditionen von Olefinen mit Haloketenen [26,28]

Geeignet substituierte Olefine reagieren in einer 2+2-Cycloaddition mit Haloketenen zu Cyclobutanonen.

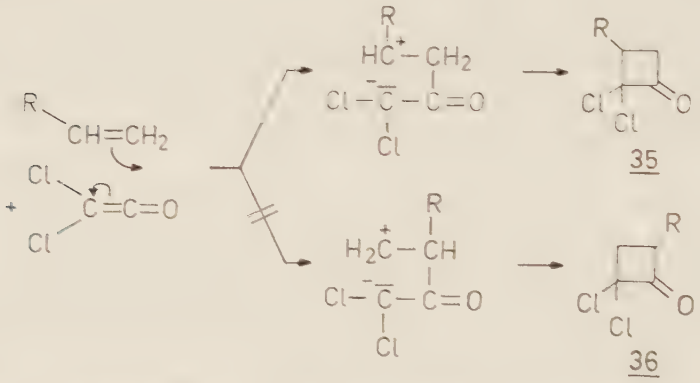


34

R^1 = H, Alkyl, X
X = Halogen

Die Reaktion verläuft stereospezifisch cis bezüglich des Olefins und liefert regiospezifisch dasjenige Cycloaddukt 34, das am Kohlenstoffatom 3 die Substituenten (R^2 R^4 oder R^3 R^5) mit der besseren Fähigkeit zur Stabilisierung einer positiven Ladung trägt. Dieser Sachverhalt ist in Schema 1 für den (hypothetischen) Fall eines schrittweisen Verlaufs der Reaktion bei einem einfach substituierten Olefin veranschaulicht.

Schema 1



Auf diesem Weg können also nur 3-alkylsubstituierte (35), nicht aber 2-alkylsubstituierte Cyclobutanone (36) synthetisiert werden. Auch für die Orientierung von X und R^1 in 34 bezüglich der anderen Substituenten besteht eine gewisse Selektivität.

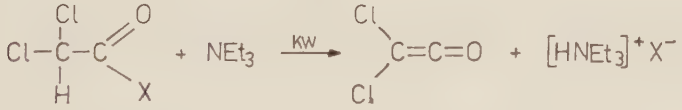
Die Cycloaddition läuft umso leichter ab, je elektrophiler das Keten und je nucleophiler das Olefin ist. Olefine mit elektronenziehenden Substituenten an der Doppelbindung oder mit starker sterischer Hinderung reagieren selbst mit Dichlorketen, dem reaktivsten bekannten Keten, schlecht oder überhaupt nicht.

Bei der Darstellung alkylsubstituierter Cyclobutanone ist ein weiterer Reaktionsschritt zur Dehalogenierung des entstehenden

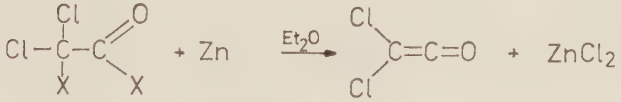
Cycloaddukts 34 nötig. Er kann jedoch ebenso wie die Cycloaddition präparativ einfach und kostengünstig durchgeführt werden, sodaß diese Reaktionsfolge trotz der begrenzten Anwendungsbreite einen sehr bequemen Zugang zu einer ganzen Reihe substituierter Cyclobutanone ermöglicht.

Halogenierte Ketene besitzen eine hohe Polimerisationsneigung und können i.a. nicht in Substanz dargestellt werden. Sie werden deshalb in verdünnter Lösung erzeugt und direkt mit dem entsprechenden Reaktionspartner umgesetzt. Dafür werden zwei verschiedene Methoden angewendet:

- die Dehydrohalogenierung eines Säurehalogenids mit Triethylamin;



- die Dehalogenierung eines Säurehalogenids mit Zink.



R = H, Alkyl, X X = Halogen

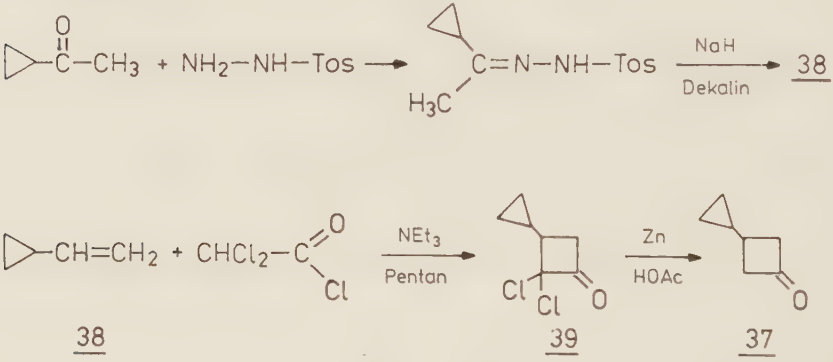
Meist wurde die erste Methode bevorzugt, da sich mit ihr höhere und besser reproduzierbare Ausbeuten erzielen ließen. Inzwischen hat sich zwar gezeigt, daß die Dehalogenierung mit Zink doch die besseren Ausbeuten ergibt [29], allerdings nur bei Arbeiten unter Inertgasatmosphäre und in sehr hoher Verdünnung. In dieser Arbeit wurde der präparativ günstiger erscheinende erste Weg vorgezogen, auch wenn dabei möglicherweise geringere Ausbeuten in Kauf genommen werden mußten.

Zum Entfernen der aktivierten Halogenatome in 34 oder 35 werden in der Literatur zwei effektive Methoden beschrieben: die Reduktion mit Tributylzinnhydrid [30] oder die mit Zink in Essigsäure [31]. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen gut, die Methode mit Zink in Essigsäure ist aber präparativ wesentlich einfacher und billiger. Sie wurde deshalb in dieser Arbeit ausschließlich angewendet.

3.2.1.1. 3-Cyclopropylcyclobutanon (37)

Die Synthese von 37 wurde nach Schema 2 durchgeführt.

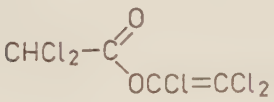
Schema 2: Synthese von 3-Cyclopropylcyclobutanon (37)



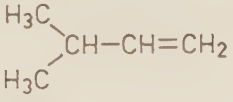
38 39 37

Vinylcyclopropan (38) wurde nach der Vorschrift von K i r m s e und Mitarbeitern synthetisiert [32], nachdem sich andere Verfahren [33] als präparativ ungünstiger erwiesen hatten [34]. Es zeigte sich, daß der Verlauf der Cycloaddition zu 39 stark von der Reihenfolge der Zugabe und dem Mengenverhältnis der verwendeten Reagenzien abhängig ist. Bei reaktiven, d.h. nucleophilen Olefinen tropft man gewöhnlich das Säurechlorid im Unterschuß zum vorgelegten Olefin-Amin-Gemisch, wobei das Olefin in großem Überschuß, teilweise sogar als Lösungsmittel einge-

setzt wird. Dies war im vorliegenden Fall aufgrund der aufwendigen Darstellung von Vinylcyclopropan (38) nicht möglich. Der niedrige Siedepunkt von 38 (40°C) erzwingt außerdem eine niedrige Reaktionstemperatur. Dabei wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloaddition zu gering, die vom überschüssigen Triethylamin verursachte Polymerisation tritt in den Vordergrund, und die Ausbeute wird unbefriedigend. Die Reaktion wurde deshalb invers durchgeführt, d.h. zur Ketenerzeugung wurde Triethylamin zu einem Überschuß an Säurechlorid getropft. Bei dieser Reaktionsführung entsteht jedoch andererseits durch Reaktion von Dichlorketen mit dem zunächst aus Dichloracetylchlorid gebildeten Enolat Dichloressigsäure-trichlorvinylester (40) [35]. Bei Temperaturen um oder unter Raumtemperatur ist die Bildung von 40 besonders begünstigt; sie fällt deshalb auch hier erheblich ins Gewicht: Das Cycloaddukt 2,2-Dichlor-3-cyclopropylcyclobutanon (39) und der Vinylester 40 entstehen im Verhältnis 5:3. 40 läßt sich nur sehr schlecht abtrennen, wird jedoch bei der gemeinsamen Reduktion von 39 und 40 vollständig zu flüchtigen Produkten abgebaut und stört deshalb bei der Synthese von 37 nicht.



40



41

3-Cyclopropylcyclobutanon (37) war vorher in der Literatur nicht beschrieben. Die Struktur wurde durch ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, IR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalyse bewiesen (siehe Exp. Teil).

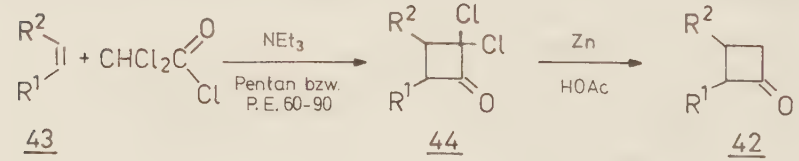
Nach Literaturangaben [26] reagiert Dichlorketen nur schlecht

mit 1-Olefinen. Der Grund für die relativ gute Ausbeute bei der Reaktion mit 38 dürfte der starke stabilisierende Einfluß des Cyclopropylrests auf die im Reaktionsverlauf auftretende positive Partialladung sein (vgl. Schema 1,S.14).
Ein Versuch, 3-Methyl-1-buten (41) unter gleichen Bedingungen mit Dichlorketen umzusetzen, lieferte kein isolierbares Cycloaddukt.

3.2.1.2. 2,3-Dimethylcyclobutanon (42a), Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (42b) und Bicyclo[4.2.0]octan-7-on (42c)

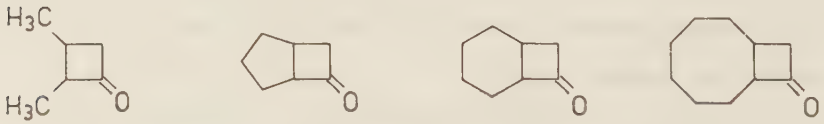
Die an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 substituierten Cyclobutanone 42a [36], 42b [26b] und 42c [26b] wurden nach Schema 3 aus den entsprechenden cis-Olefinen synthetisiert.
Bicyclo[6.2.0]decan-9-on (42d, cis-trans-Gemisch) [37] wurde von A. Wächtler entsprechend Schema 3 dargestellt und zur Verfügung gestellt [38].

Schema 3: Synthese der 2,3-disubstituierten Cyclobutanone 42



43 44 42

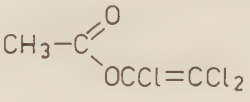
a: $R^1 = R^2 = CH_3$ (cis)
b: $R^1, R^2 = -(CH_2)_3-$
c: $R^1, R^2 = -(CH_2)_4-$
d: $R^1, R^2 = -(CH_2)_6-$



42a 42b 42c 42d

Bei den Cycloadditionen wurden Reaktionstemperaturen und Lösungsmittel den Siedepunkten der Olefine angepaßt. Die hier verwendeten Olefine 43 konnten im Gegensatz zu Vinylcyclopropan (38) im Überschuß eingesetzt werden.

Bei der Cycloaddition zu 44c und 44d entsteht aufgrund der höheren Reaktionstemperatur das Nebenprodukt 40 nicht. Die gemeinsame Reduktion von 44a bzw. 44b mit 40 wurde bei tieferer Reaktionstemperatur durchgeführt als im Fall der Synthese von 37. 40 wurde dabei zu dem Vinylester 45 reduziert, der durch sorgfältige Destillation abgetrennt werden kann.



45

3.2.1.3. 2,3,4-Trimethylcyclobutanon (46)

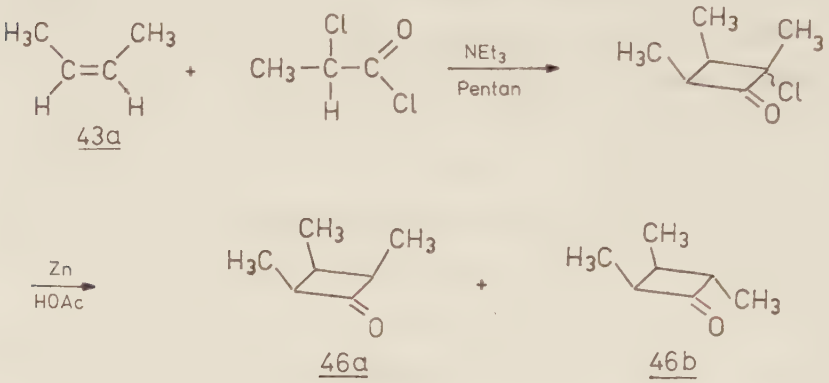
Zwei der drei möglichen cis-trans-Isomeren von 46 wurden bereits als Produkte bei der unter Homopropargylumlagerung verlaufenden Solvolyse von erythro-1,2-Dimethyl-3-pentinyl-triflat erhalten [24,39]. Eine weitere Strukturzuordnung wurde dabei nicht vorgenommen.

Die Umsetzung von cis-2-Buten (43a) mit Chlormethylketen, das analog zur Darstellung von Dichlorketen aus 2-Chlorpropionylchlorid und Triethylamin zugänglich ist, liefert nach Dehalogenierung ein Gemisch von 2,cis-3,cis-4-Trimethylcyclobutanon (46a) und 2,cis-3,trans-4-Trimethylcyclobutanon (46b, zwei Enantiomere) [40] (Schema 4).

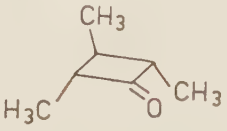
Die Strukturen 46a und 46b ergeben sich sowohl aus den ^{1}H-NMR-

Spektren (siehe Exp. Teil), als auch aus der Stereospezifität der Cycloaddition (vgl. Kap. 3.2.1.).

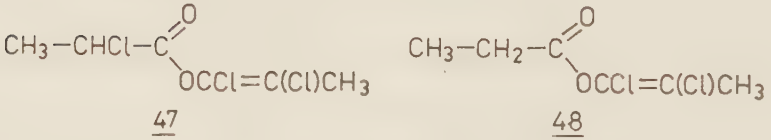
Schema 4: Synthese von 2,3,4-Trimethylcyclobutanon (46)



Durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren konnten den isomeren Trimethylcyclobutanonen, die bei der Solvolyse von erythro-1,2-Dimethyl-3-pentinyltriflat entstehen, die Strukturen 46b sowie 2,trans-3,cis-4-Trimethylcyclobutanon (46c) zugeordnet werden [40].



46c

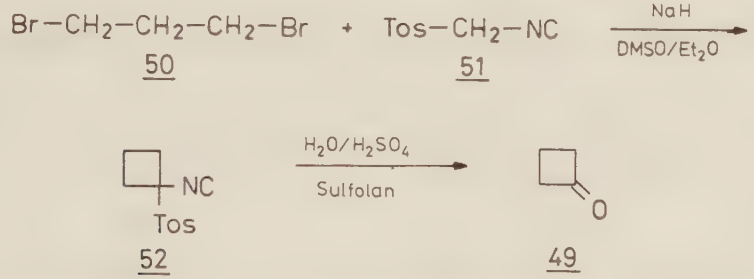


47 48

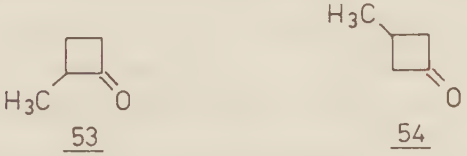
Als Nebenprodukt der Cycloaddition gemäß Schema 4 entsteht der chlorierte Vinylester 47 [35], der beim Reduktionsschritt zu 48 reduziert wird. 48 kann destillativ abgetrennt werden.

3.2.2. Synthesen nach van Leusen [27]

1980 wurde von D. M. van Leusen und A. M. van Leusen eine neue bequeme Synthese von Cyclobutanon (49) beschrieben. Dabei wird 1,3-Dibrombutan (50) mit (p-Toluolsulfonyl)methylisocyanid (51) umgesetzt. Die Hydrolyse der entstehenden Vierringverbindung 52 liefert dann direkt und in hoher Reinheit Cyclobutanon [27].



Der entscheidende Vorteil dieser Synthese ist die Umgehung der Aufarbeitungsschwierigkeiten, die sich aus der hohen Flüchtigkeit und der Wassermischbarkeit von Cyclobutanon ergeben.
Die Synthese von 2-Methylcyclobutanon (53) und 3-Methylcyclobutanon (54) kann analog durchgeführt werden und ist ebenfalls beschrieben [27].

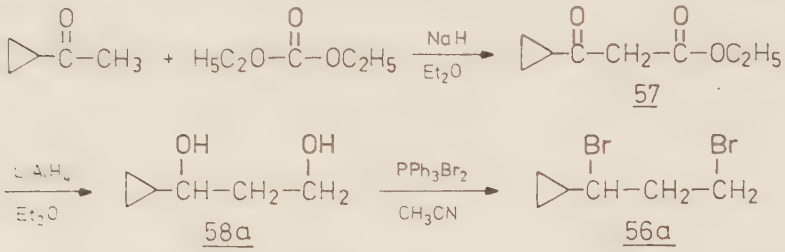


Neben 49, 53 und 54 wurden in dieser Arbeit auch die durch Haloketen-Cycloaddition nicht zugänglichen Ketone 2-Cyclopropylcyclobutanon (55a), 3-Isopropylcyclobutanon (55b) und 2,4-Dimethylcyclobutanon (55c) nach der van Leusen - Methode dargestellt (siehe Schema 7, S.24).

3.2.2.1. Darstellung der substituierten 1,3-Dibrompropane 56

Als Vorstufen zur van Leusen-Synthese der Cyclobutanone 55 mußten zunächst die substituierten Dibrompropane 56 synthetisiert werden. 1-Cyclopropyl-1,3-dibrompropan (56a) wurde gemäß Schema 5 dargestellt.

Schema 5: Synthese von 1-Cyclopropyl-1,3-dibrompropan (56a)

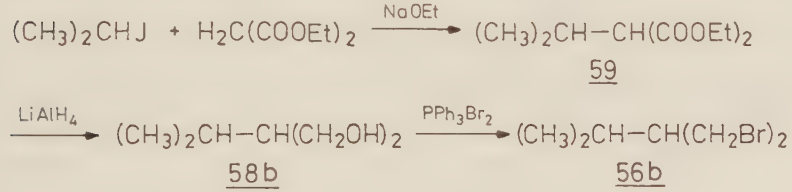


3-Cyclopropyl-3-oxopropionsäureethylester (57) ist bereits beschrieben [41]. Bei der Reduktion von 57 mit Lithiumalanat muß alkalisch aufgearbeitet werden [42], da aus 1-Cyclopropyl-1,3-propandiol (58a) durch Protonierung der Hydroxylgruppe an C-1 und Abspaltung von Wasser sehr leicht ein stabiles Cyclopropylmethylkation entstehen kann, was natürlich zur Bildung von Nebenprodukten führen würde. Aus dem gleichen Grund muß bei der Umsetzung von 58a zu 56a streng unter S_N2-Bedingungen gearbeitet werden. Als dafür geeignetes Bromierungsreagenz erwies sich PPh_3Br_2 in wasserfreiem Acetonitril [43]. Die Reaktion von 58a mit Phosphortribromid oder Bromwasserstoffsäure lieferte komplizierte Gemische verschiedener Produkte.

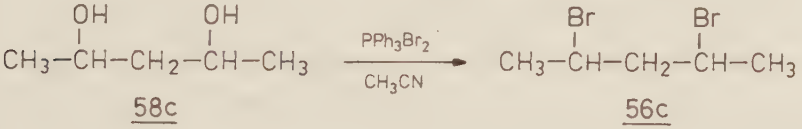
Die Verbindung 56a wurde durch ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren charakterisiert. Einen zusätzlichen Strukturbeweis liefert die weitere Umsetzung zu dem bekannten Cyclobutanon 55a.

Die Synthese von 1,3-Dibrom-2-isopropylpropan (56b) über Isopropylmalonsäurediethylester (59) und 2-Isopropyl-1,3-propandiol (58b) wurde bereits durchgeführt [44]. Als Bromierungsreagenz wurde dabei Phosphortribromid verwendet. PPh_3Br_2 liefert jedoch die bessere Ausbeute und wurde deshalb vorgezogen (Schema 6).

Schema 6: Synthese von 1,3-Dibrom-2-isopropylpropan (56b)



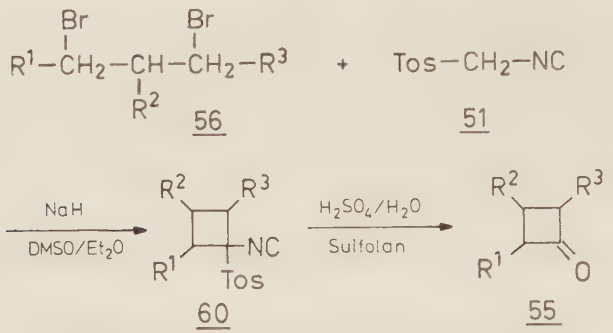
2,4-Dibrompentan (56c) [45] läßt sich entsprechend aus 2,4-Pentandiol (58c) darstellen.



3.2.2.2. 2-Cyclopropylcyclobutanon (55a), 3-Isopropylcyclobutanon (55b) und 2,4-Dimethylcyclobutanon (55c)

2-Cyclopropylcyclobutanon (55a) wurde bisher nur nach der Methode von T r o s t [46] synthetisiert [15,23]. Die Synthese nach dem v a n L e u s e n - Schema aus 56a über 60a (Schema 7) erschien jedoch präparativ einfacher und kostengünstiger. Dies gilt auch für 3-Isopropylcyclobutanon (55b), das in einer Vielstufensynthese bereits von L i l l i e n und H a n d l o s e r [47] dargestellt wurde.

Schema 7: Synthese der substituierten Cyclobutanone 55



a: R^1 = Cyclopropyl, $R^2 = R^3 = H$
b: $R^1 = R^3 = H$, R^2 = Isopropyl
c: $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = H$

55a 55b 55c

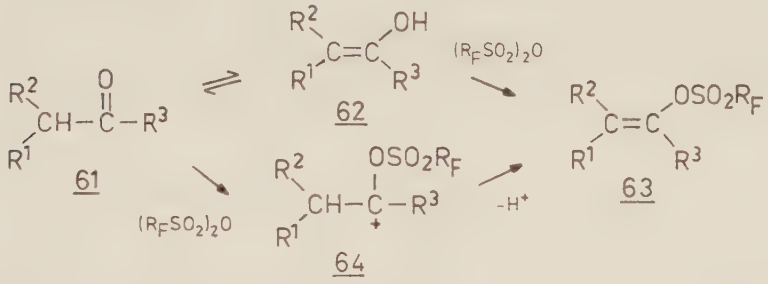
Bei der Synthese von 55c [48] nach Schema 7 entstehen cis- und trans-Isomer im Verhältnis 3:1.

3.3. Synthese der Nonaflate

3.3.1. Mechanismus

Der Mechanismus der Reaktion von Ketonen mit perfluorierten Alkansulfonsäureanhydriden wurde in jüngerer Zeit genauer untersucht [5,49], wobei sich in Abhängigkeit von der Struktur des Ketons zwei verschiedene Möglichkeiten ergaben:
Die Umsetzung kann über das mit dem Keto-Tautomeren 61 im Gleichgewicht stehende Enol 62 [50] analog zur allgemein be-

kannten Bildung von Sulfonsäureestern aus aliphatischen Alkoholen [51] zum Vinylperfluoralkansulfonat 63 führen.
Die andere Möglichkeit ist die direkte Sulfonierung des Carbonylsauerstoffs in 61 unter Bildung eines Oxo-Carbeniumions 64 und darauf folgender Abspaltung eines Protons.
In beiden Fällen ist die Anwesenheit einer Pufferbase zur Neutralisation der freiwerdenden starken Perfluoralkansulfonsäure erforderlich.

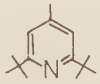


Die kürzlich gelungene Isolierung von Ditriflaten bei der Umsetzung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit schwer enolisierbaren Carbonylverbindungen [52] hat gezeigt, daß zumindest in diesen Fällen die Reaktion eindeutig nach dem zweiten Mechanismus abläuft.
Für die aufgrund der Ringspannung ebenfalls schwer enolisierbaren Cyclobutanone dürfte das gleiche gelten. Dies erklärt auch, daß die früheren Versuche, mit sehr starken Basen die Vierring-Enolate zu erhalten und diese mit dem entsprechenden Anhydrid umzusetzen, nur zu sehr geringen Ausbeuten führten [15,23].

Eine entscheidende Bedeutung kommt bei der Synthese von 1-Cyclobutenylperfluoralkansulfonaten der Wahl der Pufferbase

zu. Stark nucleophile Basen wie Triethylamin führen zu vermehrter Polymerisation, vermutlich durch Angriff auf das intermediäre Oxo-Carbeniumion, während bei unlöslichen, nicht nucleophilen Basen wie Natriumcarbonat die heterogene Pufferwirkung offenbar nicht ausreicht.

In letzter Zeit wurde die sterisch stark gehinderte und deshalb nicht nucleophile Base 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin (65) erfolgreich bei der Synthese von Vinyltriflaten eingesetzt [53]. Mit Hilfe von 65 konnten auch die in dieser Arbeit benötigten 1-Cyclobutenyl-nonaflate in brauchbaren Ausbeuten dargestellt werden.



65

Die Synthese von Nonaflaten ist wegen der umständlichen Darstellung von Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (33) aufwendiger als die von Triflaten [5,7]. Unsubstituierte oder einfach methylsubstituierte 1-Cyclobutenyl-triflate können jedoch aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit nicht rein gewonnen werden [15]. Im Interesse der besseren Vergleichbarkeit wurden deshalb auch ausgehend von den höher substituierten Cyclobutanonen Nonaflate synthetisiert, obwohl hinsichtlich der Reaktivität auf die etwa um den Faktor 2 bessere Abgangsgruppenwirkung [5] des Nonaflat-Restes verzichtet werden könnte.

3.3.2. Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeuten

Die Reaktionszeit für die Darstellung der 1-Cyclobutenyl-nonaflate (siehe Schema 8 ff.,S.29) in Methylenchlorid be-

trägt bei Raumtemperatur 2-7 Tage, d.h. die Reaktivität der verschiedenen Cyclobutanone unterscheidet sich nicht unerheblich. Die Reaktionsdauer wirkt sich stark auf die Ausbeute aus, da mit zunehmender Produktbildung Polymerisation immer stärker ins Gewicht fällt. Meist überwiegt nach ca. 80% Umsatz die Abnahme des Reaktionsprodukts durch Polymerisation die weitere Zunahme durch die gewünschte Reaktion, d.h. die Umsetzung muß vorzeitig abgebrochen werden. Möglicherweise wird die Polymerisation durch den immer noch recht niedrigen pH-Wert der Reaktionsmischung begünstigt, der durch die geringe Basizität des substituierten Pyridins 65 (pK_B = 9.59 [54]) bedingt ist.

Höhere Reaktionstemperatur führt nicht zur Verbesserung der Ausbeute, die jedoch entscheidend durch die Bedingungen bei der Aufarbeitung beeinflußt wird.

Als geeignete Methode zur Abtrennung der polymeren Verunreinigungen, unumgesetzten Ketons und vor allem Anhydrids erwies sich die Säulenchromatographie des Rohprodukts über Kieselgel mit Pentan als Eluens. Die Nonaflate werden aufgrund ihrer geringen Polarität vor allen anderen Verbindungen eluiert, zersetzen sich jedoch dabei auch zu einem gewissen Teil, der stark von der Aktivität des Kieselgels, der Säulentemperatur und der Eluierdauer abhängt. Die Ausbeuten waren deshalb relativ schlecht reproduzierbar, zumal Versuchsreihen zur Optimierung aufgrund des hohen Syntheseaufwands nicht durchgeführt wurden. Als günstig erwiesen sich ziemlich kurze und dicke Chromatographiesäulen, von denen die Nonaflate schnell, aber noch getrennt von den Verunreinigungen, eluiert werden, und Kühlung bis zu -20°C.

Die Nonaflate können durch Destillation im Vakuum weiter gereinigt werden, wobei jedoch zu hohe thermische Belastung zu schlagartiger Zersetzung führt.
Die Zersetzung wird bereits durch geringe Säurespuren initiiert und verläuft autokatalytisch. Die Nonaflate sind deshalb bei Raumtemperatur nur wenige Stunden, bei -20°C dagegen längere Zeit haltbar. Beginnende Zersetzung, die an Braun- oder Violettfärbung zu erkennen ist, kann u.U. durch rechtzeitige Zugabe einer Pufferbase wie Natriumcarbonat gestoppt werden.

3.3.3. Charakterisierung der Nonaflate

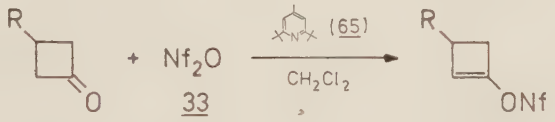
Bei den substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflaten, deren Synthese im folgenden beschrieben wird, handelt es sich mit Ausnahme von 10, 30 und 32 um bisher unbekannte Verbindungen.
Es sind farblose Flüssigkeiten mit typischem Geruch, die trotz des hohen Molekulargewichts auch bei -30°C noch nicht kristallisieren.
Die Richtigkeit der Summenformeln wurde durch Massenspektren und zum Teil durch Elementaranalysen bewiesen; die Infrarotspektren zeigen die typischen Banden der C=C-Streckschwingung im Vierring (1600-1650 cm^{-1}) und der OSO_2-Gruppe (sehr starke und breite Banden zwischen 1100 und 1300 cm^{-1}) [55].
Der deutlichste Strukturbeweis ergibt sich jedoch aus den ^{1}H-NMR-Spektren, die im experimentellen Teil dieser Arbeit erläutert und größtenteils abgebildet sind. Besonders typisch für die in 2-Stellung nicht substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate ist das enge, nicht aufgelöste Multiplett des vinylischen Protons im Vierring [55].

Für 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b) wurde exemplarisch ein ^{13}C-NMR-Spektrum gemessen.

3.3.4. Synthese von 1-Cyclobutenyl-nonaflat (10), 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32), 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a) und 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b)

Die Synthesen von 10 [10], 32 [15], 66a und 66b verlaufen nach Schema 8 und liefern analysenreine Produkte in Ausbeuten von bis zu 40% [56].

Schema 8: Synthese der 3-substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate



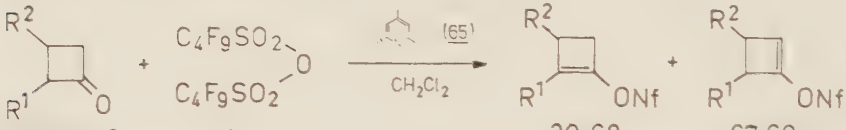
49	R=H	10
54	R=Methyl	32
37	R=Cyclopropyl	66a
55b	R=Isopropyl	66b

3.3.5. Nonaflate aus Cyclobutanonen mit 2-Substituenten

Bei der Umsetzung von Cyclobutanonen, die in 2-Stellung, nicht aber in 4-Stellung substituiert sind, mit Nf_2O (33) können sich bei der Eliminierung des Protons aus der Zwischenstufe 64 (S.25) zwei strukturisomere Nonaflate bilden: das "Saizew-Produkt" mit der höher substituierten Doppelbindung oder das in der Regel thermodynamisch weniger stabile "Hofmann-Produkt". Dies wird auch in allen Fällen beobachtet, wobei die Produkt-

verteilung natürlich stark vom jeweiligen Molekülgerüst abhängig ist. Der Anteil an thermodynamisch stabilerem Produkt überwiegt in allen Fällen deutlich. Das Verhältnis der isomeren Nonaflate wurde jeweils vor der Aufarbeitung gaschromatographisch ermittelt (siehe Schema 9). Es kann sich bei der Aufarbeitung aufgrund der wesentlich höheren Reaktivität der "Saizew"-Nonaflate verschieben.

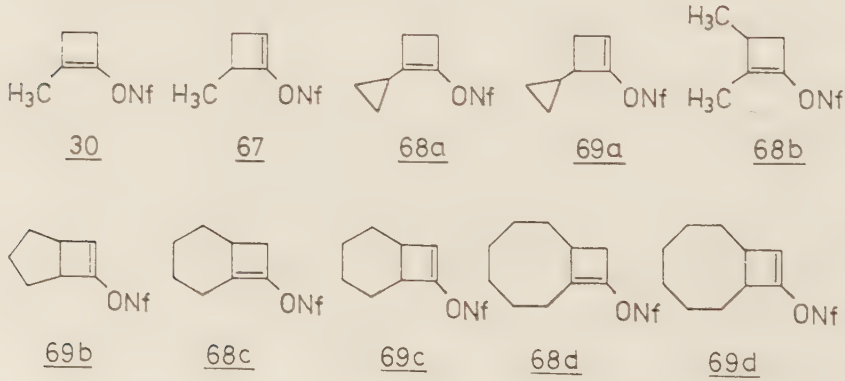
Schema 9: Synthese der Nonaflate 30, 67, 68 und 69



53, 55a, 42 | 33 | 30, 68 | 67, 69

	Verhältnis 30:67 bzw. 68:69
53, 30, 67: $R^1 = CH_3$, R^2 = H	95 : 5
55a, 68a, 69a: R^1 = Cyclopropyl, R^2 = H	90 : 10
42a, 68b: $R^1 = R^2 = CH_3$ (cis)	nicht ermittelt
42b, 69b: $R^1, R^2 = -(CH_2)_3-$	0 : 100
42c, 68c, 69c: $R^1, R^2 = -(CH_2)_4-$	98 : 2
42d, 68d, 69d: $R^1, R^2 = -(CH_2)_6-$	70 : 30*

* Verhältnis nach der Aufarbeitung



30 | 67 | 68a | 69a | 68b

69b | 68c | 69c | 68d | 69d

3.3.5.1. 2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (30) und 4-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (67)

Die Umsetzung von 2-Methylcyclobutanon (53) mit Nf_2O (33) ergibt ein Gemisch von 95% 30 und 5% 67. Reines 2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (30) [15,22] kann säulenchromatographisch unter geringen Verlusten gewonnen werden. Eine geringe Menge an 4-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (67) wurde durch präparative Gaschromatographie rein dargestellt.

3.3.5.2. 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a)

Bei der Nonaflatsynthese aus 2-Cyclopropylcyclobutanon (55a) bilden sich die Produkte langsam und mit besonders hohem Polymerenanteil. 68a konnte in einer Reinheit von 93% (GC) isoliert werden. Dem in dieser Fraktion enthaltenen Nebenprodukt mit dem höchsten Produktanteil (3%) wird die Struktur des "Hofmann"-Isomeren 69a zugeschrieben. Es wurde nicht isoliert.

3.3.5.3. cis-2,3-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68b)

Aus cis-2,3-Dimethylcyclobutanon (42a) entsteht das Nonaflat 68b in geringer Ausbeute. Es werden mehrere Nebenprodukte gebildet, die im ^{1}H-NMR-Spektrum auch vinylische Prototnen zeigen. Möglicherweise bilden sich hier durch thermische elektrocyclische Öffnung des Vierrings auch Dienyl-nonaflate. cis-2,3-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68b) konnte aufgrund seiner hohen Zersetzlichkeit lediglich in einer Reinheit von ca. 80% (GC) isoliert werden.

3.3.5.4. Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-6-yl-nonaflat (69b)

Es entsteht ausschließlich das "Hofmann"-Produkt 69b. Das andere Isomere kann sich aufgrund der hohen Ringspannung nicht bilden. Bicyclo[3.2.0]heptene mit Doppelbindung in 1(7)-Stellung sind in der Literatur nicht beschrieben.

3.3.5.5. Bicyclo[4.2.0]octenyl-nonaflate

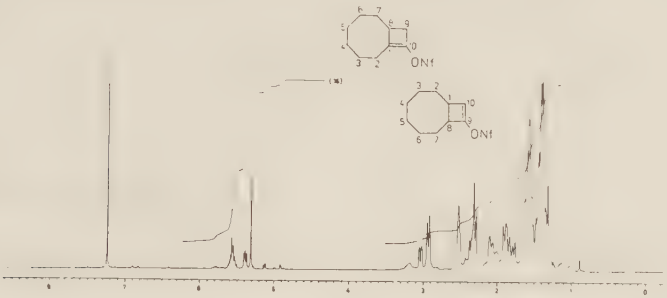
Bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en-8-yl-nonaflat (68c) und Bicyclo-[4.2.0]oct-7-en-7-yl-nonaflat (69c) bilden sich im Verhältnis 98:2. Eine Trennung der Isomeren gelang nicht, da aufgrund der hohen Zersetzlichkeit von 68c derartigen Versuchen enge Grenzen gesetzt sind. Säulenchromatographisch lassen sich jedoch angereicherte Fraktionen von 68c darstellen.
69c kann durch Chromatographie des Gemisches über Kieselgel bei +10°C rein dargestellt werden. 68c zersetzt sich dabei quantitativ, während 69c unter geringen Verlusten eluiert wird.

3.3.5.6. Bicyclo[6.2.0]decenyl-nonaflate

Die Umsetzung von Bicyclo[6.2.0]decan-9-on (42d, cis-trans-Gemisch) mit Nf_2O (33) liefert ein Nonaflatgemisch, das gaschromatographisch nicht mehr korrekt analysiert werden kann. Das GC zeigt zwei Peaks mit der für die Nonaflate typischen Retentionszeit, deren Mengenverhältnis stark von den jeweiligen gaschromatographischen Bedingungen abhängt; es findet also teilweise Zersetzung während der Gaschromatographie statt. Im Massenspektrum erscheint der für die erwarteten Produkte Bicyclo[6.2.0]dec-1(10)-en-10-yl-nonaflat (68d) und

Bicyclo[6.2.0]dec-9-en-9-yl-nonaflat (69d, cis und trans) charakteristische M^+-Peak von 434. Abbildung 4 zeigt das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des isolierten Nonaflat-Gemisches.

Abbildung 4: ^{1}H-NMR-Spektrum des aus 42d erhaltenen Nonaflat-Gemisches (400 MHz, $CDCl_3$)



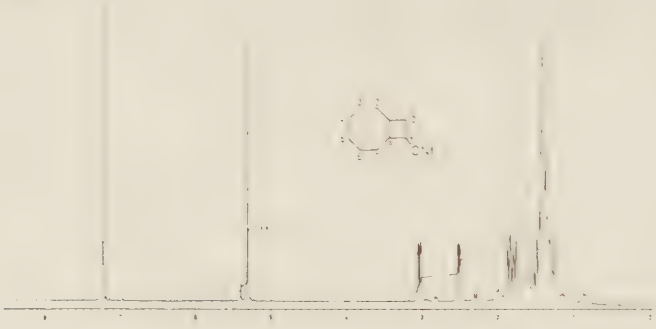
Bei 2.93 ppm erscheint das Multiplett des Brückenkopf-Protons von 68d, während das breite Singulett bei 5.31 ppm dem Vinylproton, die Multipletts bei 2.53 und 3.03 ppm den Brückenkopf-Protonen von 69d zuzuordnen sind. Aus der Integration ergibt sich somit ein Verhältnis von "Saizew-Produkt" (68d) und "Hofmann-Produkt" (69d) von etwa 70:30.

Daneben ist jedoch ein erheblicher Anteil vinylischer Protonen zu sehen, der mit beiden Strukturen unvereinbar ist, möglicherweise aber von weiteren Nonaflaten der gleichen Summenformel herrührt, die durch elektrocyclische Öffnung des Vierrings entstehen können.

Durch partielle Zersetzung des Nonaflatgemisches auf Kieselgel (Bedingungen wie in Kap.3.3.5.5.) läßt sich 69d ziemlich rein darstellen. Nach dem 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.5) handelt es sich dabei fast ausschließlich um das cis-Isomere von 69d. Die Zuordnung der Struktur ergibt sich dabei aus dem Vergleich des Spektrums mit dem von 69c (siehe Exp. Teil). Die kleinen

Signale bei 2.3, 2.8 und 5.4 ppm können von einem geringen Anteil des trans-Isomeren herrühren.

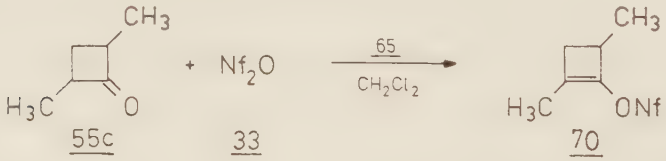
Abbildung 5: ^{1}H-NMR-Spektrum von 69d (400 MHz, $CDCl_3$)



3.3.5.7. 2,4-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (70)

Die Umsetzung von 2,4-Dimethylcyclobutanon (55c) mit Nf_2O (33) gemäß Schema 10 liefert 2,4-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (70) mit 17% Ausbeute in einer Reinheit von 89% (GC).

Schema 10: Synthese von 70



3.3.5.8. Versuch der Synthese eines 2,3,4-trimethyl-substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflats

Die Reaktion von Nf_2O (33) mit dem Gemisch der Trimethylcyclobutanone 46a und 46b lieferte ein Gemisch aus drei

Haupt- und mehreren Nebenprodukten, das nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Gemisches zeigte einen so hohen Anteil an vinylischen Protonen, daß das gewünschte trimethylsubstituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflat zumindest als eines der Hauptprodukte auszuschließen ist.

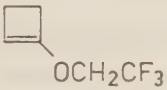
4. Solvolyseprodukte

4.1. Informationen aus der Produktzusammensetzung

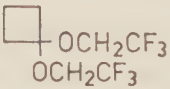
Das Vorliegen eines S_N1-Mechanismus bei der Solvolyse von 1-Cyclobutenyl-nonaflat (10) konnte aus Produktanalysen schlüssig bewiesen werden [10,15].

Die Solvolyse von 10 in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) ergibt als Solvolyseprodukte ausschließlich den Enolether 71 bzw. das durch Solvensaddition an 71 entstehende Ketal 72.

10



71



72

73

71 entsteht durch Substitution des als Zwischenstufe vorliegenden 1-Cyclobutenylkations 21 durch TFE.

Ein S_N2-Mechanismus wäre sterisch nicht möglich, und ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus konnte durch Solvolyse in CF_3CH_2OD, wobei im Solvolyseprodukt 71 kein Deuterium gefunden wurde, ausgeschlossen werden.

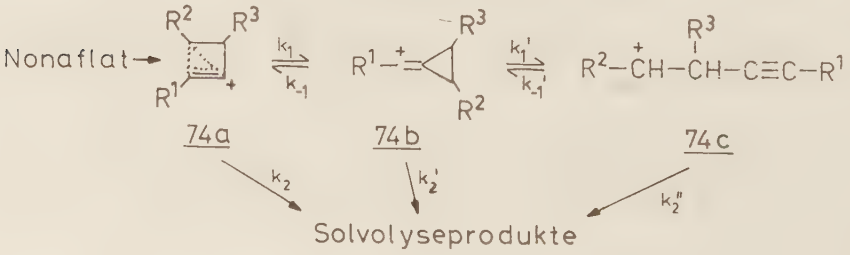
Bei der Solvolyse von 10 unter Zusatz eines Überschusses an

Bromid-Ionen entstand unter anderem 1-Bromcyclobuten (73), was einen zusätzlichen Beweis für den S_N1-Mechanismus darstellt und außerdem eine O-S-Spaltung am Nonaflat ausschließt.

Die in dieser Arbeit untersuchten substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate sind alle reaktiver als die Stammverbindung 10, besitzen also eine größere Tendenz, nach S_N1 zu reagieren. Auf die Zusatzexperimente zum Beweis eines S_N1-Mechanismus wurde deshalb i.a. verzichtet; lediglich bei den Nonaflaten 32 und 66a wurden Solvolysen unter Bromidzusatz durchgeführt. Die Kinetik der Solvolysereaktion ist in jedem Fall die einer S_N1-Reaktion (siehe Kap.5.).

Als Solvolyseprodukte wurden bei verschieden substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflaten die formalen Substitutionsprodukte verschiedener kationischer Zwischenstufen - im wesentlichen der Ionen 74a, 74b und 74c (Schema 11) - in wechselnden Mengenverhältnissen gefunden [15,56]. Es ist also anzunehmen, daß die Solvolysereaktion zunächst zu einem Gleichgewicht verschiedener Carbeniumionen führt, dessen Lage von den Substituenten R abhängig ist. Aus der Produktzusammensetzung lassen sich Rückschlüsse auf dieses Gleichgewicht, d.h. auf die beteiligten Zwischenstufen; ziehen.

Schema 11: Zwischenstufen bei der Solvolyse von 1-Cyclobutenyl-nonaflaten



Solvolysen von 1-Cyclobutenyl-nonaflaten in TFE oder TFE/Wasser sind bei Pufferung kinetisch kontrollierte Reaktionen, da die Solvolyseprodukte unter den gewählten Solvolysebedingungen irreversibel gebildet werden.

Entscheidend für die Produktzusammensetzung ist damit neben den Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Produktbildung das Mengenverhältnis der im Solvolysegemisch vorliegenden Carbeniumionen 74 (Schema 11). Dieses Mengenverhältnis wird durch die Lage des Gleichgewichts, also die relative Stabilität der Carbeniumionen 74, und durch die Geschwindigkeit, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellt (Geschwindigkeitskonstanten k_1 in Schema 11), bestimmt.

Alle für die Produktzusammensetzung entscheidenden Faktoren sind stark vom Solvens abhängig.

Die in der Gasphase bestehenden Energieunterschiede zwischen den Kationen 74 werden in kondensierter Phase durch Solvatation sicherlich nivelliert; gleichzeitig wird aber ein weniger stabiles Kation aufgrund seiner geringeren Selektivität schneller mit dem Solvens reagieren, also einen relativ höheren Produktanteil liefern. Bei weniger nucleophilen Lösungsmitteln, die selektiver reagieren, müssen sich die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k_2 stärker unterscheiden als bei stärker nucleophilen.

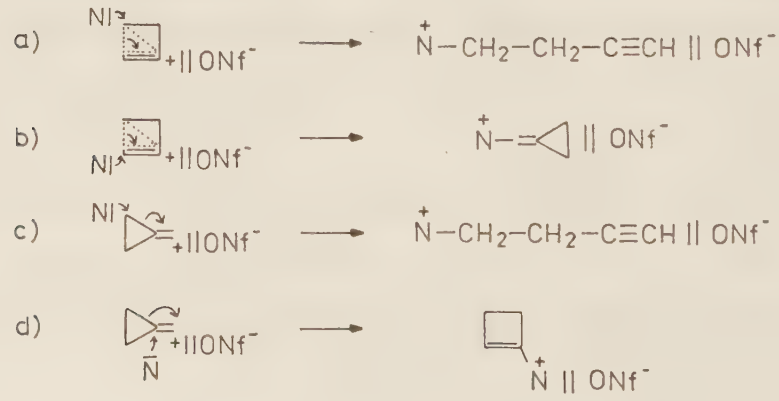
Falls alle Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 in Schema 11 vergleichbar groß sind, wird das Gleichgewicht der Carbeniumionen 74 wegen der Konkurrenz von k_1 und k_2 nie erreicht, d.h. die Produktverteilung wird zugunsten der Vierringprodukte verschoben.

Zusätzlich kompliziert wird dieser Sachverhalt durch sterische

Effekte und Einflüsse der Abgangsgruppe. Konkrete Aussagen über die relativen Stabilitäten von Carbeniumionen in kondensierter Phase sind also aus Produktanalysen nicht möglich.

Das Vorliegen eines der Carbeniumionen 74 im Solvolysegleichgewicht kann durch das Nichtauffinden seiner Folgeprodukte nicht ausgeschlossen werden. Dies folgt auch schon daraus, daß Produkte mit einem Anteil von unter einem Prozent i.a. analytisch kaum mehr identifiziert werden können.
Umgekehrt beweist auch das Auffinden des Folgeprodukts eines der Carbeniumionen 74 nicht, daß dieses Ion tatsächlich im Solvolysegleichgewicht vorhanden war: Nichtklassische Kationen wie 20 oder 21 können vom Solvens aufgrund der Delokalisation der positiven Ladung auch an Kohlenstoffatomen, an denen sich kein vakantes p-Orbital befindet, unter gleichzeitiger Umlagerung angegriffen werden ,wobei dann scheinbare Folgeprodukte eines anderen Carbeniumions gebildet werden (Schema 12).

Schema 12: Produktbildung aus nichtklassischen Kationen unter Umlagerung



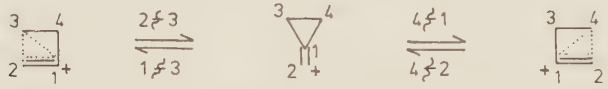
N = Nucleophil

Die Bildung von Produkten mit Drei- oder Vierringstruktur (Reaktionen b und d) durch diese Reaktion erscheint aus sterischen Gründen nicht so wahrscheinlich wie die von Homopropargylprodukten (Reaktionen a und c). Die Möglichkeit der Reaktion a wird zusätzlich durch das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität [57] gefordert: Sie stellt die Umkehrung der bei der Homopropargylumlagerung auftretenden Beteiligungsreaktion dar.

Die Möglichkeit, daß die verschiedenen Srukturen der Solvolyseprodukte wie in Schema 12 dargestellt auch aus e i n e m nichtklassischen Kation entstehen können, führt natürlich zu der Frage, ob bei diesen Solvolysen überhaupt ein Gleichgewicht zweier oder mehrerer v e r s c h i e d e n e r Carbeniumionen auftritt.
Wie die langjährigen Untersuchungen zum Problem des Cyclopropylmethylkations [58] zeigen, können solvolytische Untersuchungen allein diese Frage nicht beantworten [59]. Berechnungen [16,17] und die Experimente von S c h w a r z [18] sprechen jedoch eindeutig für die Existenz von mindestens zwei verschiedenen $C_4H_5^+$-Kationen in der Gasphase.
Die Argumentation in dieser Arbeit geht deshalb von vornherein vom Bestehen eines solchen Gleichgewichts auch in kondensierter Phase aus. Wie im folgenden gezeigt wird, ergeben sich - vor allem bei den substituierten Systemen - dafür auch deutliche Hinweise.

Die ausschließliche Bildung der Vierringprodukte 71 und 72 bei der Solvolyse von 1-Cyclobutenyl-nonaflat (10) in TFE schließt nach den obigen Betrachtungen nicht aus, daß während der Sol-

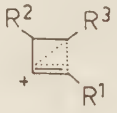
volyse auch das Cyclopropylidenmethylkation 20 im Gleichgewicht mit dem 1-Cyclobutenylkation 21 auftritt. Wenn sich die relativen Stabilitäten dieser beiden Ionen in der Gasphase in etwa auf die kondensierte Phase übertragen lassen, muß dieses Gleichgewicht zwar vollständig ausgebildet sein, der Anteil von 20 jedoch unter der Nachweisgrenze liegen.
Da sowohl 20 als auch 21 planar sind [16,17] stellt das Cyclopropylidenmethylkation aufgrund seiner symmetrischen Struktur das Zwischenprodukt eines Gleichgewichts zweier identischer Cyclobutenylkationen dar.



21 20 21

Mit der Bezifferung werden hier die einzelnen Kohlenstoffatome individuell gekennzeichnet.

Bei substituierten Systemen sind die beiden möglichen Cyclobutenylkationen natürlich nicht mehr identisch, d.h. neben 74a, 74b und 74c (Schema 11, S.36) kann bei den Solvolysen substituierter 1-Cyclobutenyl-nonaflate auch 74d als Zwischenstufe auftreten.



74d

74e

Das Auftreten von p r i m ä r e n Homopropargylkationen (74c, R^2=H) als stabile Zwischenstufen erscheint im Gegensatz zu dem von 20 oder 21 sehr unwahrscheinlich. Bei einer offenkettigen Struktur trägt die Dreifachbindung in β-Stellung nicht zur

Stabilisierung des Carbeniumions bei, das deshalb in seiner Energie einem gewöhnlichen primären Carbeniumion entsprechen sollte. Solche Ionen sind jedoch instabil.

Sekundäre Homopropargylkationen (74c, R^2=Alkyl) sind dagegen in ihrer Energie direkt mit den Vinylkationen 74a, 74b und 74d vergleichbar [4]. Ihr Auftreten im Gleichgewicht ist daher wahrscheinlich. Für den Fall $R^3 \neq H$ muß deshalb auch das Ion 74e diskutiert werden.

Die relativen Stabilitäten der verschiedenen $C_4H_5^+$-Isomeren können durch Substituenten gravierend verändert werden. Dabei bleibt jedoch das Grundgerüst dieser Carbeniumionen erhalten, d.h. es ist nicht anzunehmen, daß sich mit den Stabilitäten auch die Geschwindigkeitskonstanten k_2 (Schema 11, S.36) stark verändern.
Durch Vergleich verschieden substituierter 1-Cyclobutenyl-nonaflate können damit, wie im folgenden gezeigt wird, einige der oben erwähnten Einschränkungen umgangen und damit weitergehende Aussagen über die bei den Sovolysen von 1-Cyclobutenyl-nonaflaten auftretenden Zwischenstufen ermöglicht werden.

4.2. Methoden der Produktaufklärung

Alle Solvolysen, bei denen Art und Zusammensetzung der Solvolyseprodukte ermittelt werden sollten, wurden unter Pufferung im 100fachen Solvensvolumen durchgeführt.
Vorversuche zeigten, daß die Produktzusammensetzung bei Solvolysen von 1-Cyclobutenyl-nonaflaten in TFE oder TFE/Wasser in geringem Maß von der verwendeten Pufferbase abhängig ist.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde deshalb in nahezu allen Fällen Triethylamin als Puffer verwendet.

Die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte wurde nach vollständigem Umsatz direkt gaschromatographisch ermittelt. Ein typisches Gaschromatogramm einer solchen Solvolyse ist auf S.60 abgebildet.
Die Identifizierung bereits beschriebener Solvolyseprodukte erfolgte durch Vergleich ihrer GC-Retentionszeiten und Massenspektren (aus GC/MS-Kopplung) mit denen authentischer Substanzen. Für diese Untersuchungen wurden jeweils nur 10 µl Nonaflat solvolysiert.
Die noch unbekannten Verbindungen wurden aus den Produktgemischen von in etwas größerem Maßstab durchgeführten Solvolysen mittels präparativer Gaschromatographie abgetrennt und durch ihre ^{1}H-NMR- und Massenspektren (aus GC/MS-Kopplung) eindeutig identifiziert. In Fällen, wo aus Gaschromatogrammen bzw. Massenspektren lediglich Schlüsse auf die Struktur gezogen wurden, ist dies vermerkt. Genaue Angaben zur jeweils verwendeten Analysenmethode finden sich im experimentellen Teil.
Die in den folgenden Abschnitten angegebenen prozentualen Zusammensetzungen beziehen sich auf die Gesamtmenge der gaschromatographisch analysierbaren Solvolyseprodukte. Eliminierungsprodukte aus den Carbeniumionen 74, deren Anteil i.a. unter 5% liegt, bleiben dabei unberücksichtigt.
Wegen der Verschiedenheit der gaschromatographischen Retentionszeiten und Wiedergabefaktoren von Nonaflaten und Solvolyseprodukten wurde auf die Bestimmung des durch Polymerisation verlorenen Produktanteils verzichtet. Mit Ausnahme der

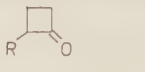
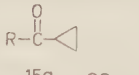
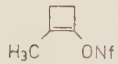
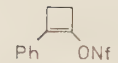
Solvolysen unter Bromidzusatz waren alle Solvolysegemische auch nach vollständigem Umsatz farblose Flüssigkeiten. Zudem lieferten gleiche Nonaflatmengen auch immer in etwa gleiche Produktmengen, sodaß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß Polymerisation bei diesen Solvolysen nicht ins Gewicht fällt.

4.3. 2-Substituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflate

Die Produktverteilungen bei den Solvolysen der 2-substituierten Nonaflate 30, 26 und 27 sowie des Triflats 31 sind bereits seit längerer Zeit bekannt [15]. Es werden die formalen Folgeprodukte aller isomeren Kationen 74 gefunden.(74a und 74d sowie 74c und 74e sind hier identisch.)
In Tabelle 1 sind für verschiedene Solvolysen die Folgeprodukte der gleichen Kationen jeweils in einer Spalte zusammengefaßt.
Die Ketone entstehen dabei formal durch Reaktion der entsprechenden Vinylkationen mit Wasser, die Vinylether durch Reaktion mit dem Solvensalkohol. Alkohohle bzw. aliphatische Ether sind entsprechend Folgeprodukte von trisubstituierten Carbeniumionen. Vinylether mit Cyclopropylidenmethylstruktur wurden nicht gefunden; sie addieren sofort weiteren Solvensalkohol unter Bildung von Ketalen.

Als Ergänzung zu den in Tabelle 1 zusammengestellten Solvolysen wurde 2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (30) auch in 80% TFE solvolysiert (50°C,NEt_3). Dabei zeigte sich, daß auch in diesem wenig nucleophilen Solvens methylsubstituierte Dreiringverbindungen gebildet werden können: Identifiziert wurden 2% Cyclopropylmethylketon (15a,R=CH_3; vgl. dazu Kap.4.5.).

Tabelle 1: Solvolyseprodukte von 30, 26, 27 und 31 [15]

Nonaflat	Solvens	Produkte [a] in Prozent [b]		
		 16a 16b	 15a 15c	$R-C\equiv C-CH_2-CH_2-OH$ 18a; $R-C\equiv C-CH_2-CH_2-OS$ 18b
 30 (R=CH_3)	50% EtOH	94	1	5
	TFE	96	-	2
 26 (R=Ph)	50% EtOH	17	31	52
27 (R=An)	50% EtOH	43 [c]	57 [c]	
31 (R=CP)	80% EtOH	- [d]	86	8
	TFE	7	77	12

a) S = CH_2CH_3 bzw. CH_2CF_3

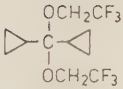
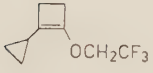
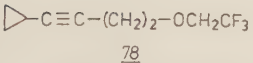
b) Differenzen zu 100% durch nicht identifizierte Produkte

c) Relative Werte. Weitere Produkte wurden hier nicht identifiziert.

d) Bei einer Solvolyse des entsprechenden Nonaflats 68a in 80% EtOH wurden 6% 16b(R=CP) gefunden.

Die in dieser Arbeit erstmals durchgeführten Solvolysen von 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a) ergaben hinsichtlich der Produkte leichte Abweichungen vom Triflat 31. Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte von 68a in TFE.

Tabelle 2: Solvolyseprodukte (in %) von 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a) in TFE

	25°C, 5d [a] NEt_3	80°C, 5h NEt_3	25°C, 5d [a] 65 [b]	80°C, 5h 65 [b]
75	7 [c]	2 [c]	3 [c]	2 [c]
 76	77 [c]	71 [c]	84 [c]	70 [c]
 77	11	15	13	25
 78	5	12	4	5

a) Zwanzigstündiges Erhitzen des Solvolysegemisches auf 80°C nach vollständigem Umsatz ergab keine Veränderung der Produktzusammensetzung.

b) 65 = 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin

c) Das Verhältnis von Dicyclopropylketon (75) zu Dicyclopropyl-bis-(2,2,2-trifluorethoxy)methan (76) ändert sich mit den GC-Bedingungen, wobei die Gesamtmenge immer konstant bleibt. Möglicherweise entsteht 75 aus 76 erst während der GC-Analyse.

Wie die Tabellen 1 und 2 zeigen, ist die Produktverteilung bei den Solvolysen der 2-substituierten Nonaflate stark vom jeweiligen Substituenten abhängig. Der Anteil an Folgeprodukten des substituierten Cyclopropylidenmethylkations (13, S.4) wächst mit zunehmender Fähigkeit des Substituenten, eine positive Ladung zu stabilisieren. (Eine überraschende Ausnahme bildet hier 2-Anisyl-1-cyclobutenyl-nonaflat 27).
Während beim unsubstituierten Cyclobutenyl-nonaflat 10 sowohl in TFE bzw. TFE/Wasser als auch in Ethanol/Wasser keine Dreiringprodukte gefunden werden, bildet sich bei 30 bereits eine kleine Menge Cyclopropylmethylketon. Diese Ergebnis spricht für eine Verschiebung der relativen Stabilitäten von Vierring- und Dreiring-Vinylkation zugunsten des Dreirings durch den stabilisierenden Substituenten in 2-Stellung des Nonaflats. Es ist in Übereinstimmung mit entsprechenden theoretischen Berechnungen [17].
Ganz deutlich wird diese Tendenz bei 2-Phenyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (26) und 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a), wo die Dreiringprodukte weit überwiegen. Im Cyclopropylidenmethylkation 13 ist der stabilisierende Substituent R der positiven Ladung direkt benachbart; er kann also induktiv und mesomer stabilisierend wirken, während im entsprechenden Cyclobutenylkation 14 nur der induktive Effekt zum Tragen kommt. 14 wird also weit weniger stabilisiert als 13.

Die stabilisierende Wirkung von Phenyl- und Cyclopropylrest auf eine positive Ladung in α-Stellung ist schon lange bekannt und gut untersucht [60]. Sie ist so stark, daß die zusätzliche nichtklassische Stabilisierung des Ions 13(R=Ph bzw. Cyclopro-

pyl) möglicherweise nur eine untergeordnete Rolle spielt. 13(R=Ph bzw. Cyclopropyl) wäre damit kein "echtes" Cyclopropylidenmethylkation mit den entsprechenden Auswirkungen auf die Geometrie des Cyclopropylidenrestes mehr.

Zusätzliche Informationen liefert die Temperaturabhängigkeit der Solvolyse von 68a [61]. Mit höherer Solvolysetemperatur wird mehr 2-Cyclopropyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (77) und weniger Dicyclopropyl-bis-(2,2,2-trifluorethoxy)methan (76) gebildet, d.h. das Verhältnis von Drei- und Vierringprodukten verschiebt sich deutlich zugunsten des Vierrings. Die unveränderte Produktverteilung beim nachträglichen Erhitzen der bei tieferen Temperaturen durchgeführten Solvolysen beweist, daß die Solvolyseprodukte unter den angewandten Bedingungen stabil sind; eine thermodynamische Kontrolle der Solvolysereaktion ist also auszuschließen.

Auch die bei höheren Temperaturen höhere Nucleophilie des Solvens ist wahrscheinlich nicht für diesen Effekt verantwortlich. Wie die Solvolysen von 31 (Tab.1) zeigen, bewirkt höhere Nucleophilie hier sogar eine Verschiebung zugunsten der Dreiringprodukte (vgl dazu Kap.4.5.).

Bei den Solvolysen von 4-Cyclopropyl-3-butinyl-triflat (11, R=Cyclopropyl) in TFE wird die gleiche Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Drei- und Vierringprodukten beobachtet wie bei der Solvolyse von 68a [62].

Sehr wahrscheinlich ist die Verschiebung der Produktverteilung mit der Temperatur also auf eine temperaturabhängige Verschiebung des Gleichgewichts von Drei- und Vierringkation zurückzuführen. Dies bedeutet, daß 13(R=Cyclopropyl) stabiler sein muß als 14(R=Cyclopropyl).

Die Solvolysen der Homopropargylderivate 11(R=CH_3,Ph,An,Cyclopropyl) verlaufen über gleiche Zwischenstufen wie die der 2-substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate und liefern vergleichbare Produktzusammensetzungen [62].

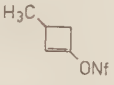
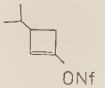
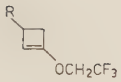
Die Temperaturabhängigkeit des Vierring/Dreiring-Verhältnisses bei den Solvolysen von 68a ändert sich auch bei Verwendung einer anderen Pufferbase (hier 65) nicht. Es ergeben sich jedoch Verschiebungen der einzelnen Produktanteile gegenüber der Verwendung von Triethylamin. Diese Verschiebungen sind wiederum von der Temperatur abhängig.
Die beiden hier verwendeten Basen unterscheiden sich hinsichtlich Nucleophilie und Basizität, d.h. hinsichtlich ihrer Einflüsse auf Nucleophilie und pH-Wert des Solvens [13,63]. Für eine Diskussion solcher Effekte reicht jedoch das hier vorliegende experimentelle Material nicht aus.

Es überrascht zunächst, daß , wie aus Tabelle 1 und 2 hervorgeht, bei den Solvolysen 2-substituierter 1-Cyclobutenyl-nonaflate ein erheblicher Anteil der Folgeprodukte des instabilen primären Homopropargylkations 19 (S.5) gebildet wird. Die Frage, wie es zur Bildung dieser Produkte kommt, und warum der Produktanteil von 1-Cyclopropyl-4-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-butin (78) bei den Solvolysen von 31 und 68a unterschiedlich hoch ist, wird im folgenden Kapitel behandelt.
Eine Diskussion der relativen Stabilität der Vinylkationen 13(R=CH_3) und 14(R=CH_3) findet sich in Kapitel 4.5.

4.4. 3-Substituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflate

Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte von 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32), 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a) und 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b) im Vergleich zum unsubstituierten Nonaflat 10 [56].

Tabelle 3: Solvolyseprodukte (in %) von 10, 32, 66a und 66b; 70°C; NEt_3

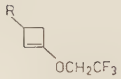
Nonaflate	10	 32	66a	 66b
Produkte	a: R=H	b: R=CH_3	c: R=CP	d: R=Isopr.
		Solvolysen in TFE		
 81	90 [a]	34	-	31
	-	<1	-	-
82	-	63	87	66 [b]
83	-	<1	<1	-
nicht identifiziert	-	1.5	12	- [c]

a) Daneben entstehen 10% 1,1-Bis-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobutan [10].

b) Summe aus 82d und weiteren Produkten aus 80d

c) Es entstehen außerdem 3% 84 (siehe S.51).

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Solvolysen in 80% TFE (50% TFE)		
 81	52	12(6)	-(-)
	47	17(24)	2(2)
82	-	20(13)	21(11)
83	-	51(57)	75(86)
nicht identifiziert	1	-(-)	2(1)

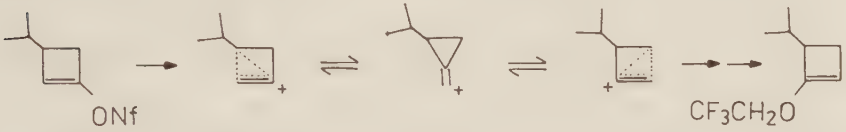
Die erhaltenen Produkte entstehen formal im wesentlichen durch Substitution der Kationen 79 und 80.

79 80

a: R = H b: R = CH_3 c: R = Cyclopropyl d: R = Isopropyl

Die Cyclobutanone sowie die Vierring-Enolether 81 sind Folgeprodukte von 79, während die Homopropargylverbindungen 82 und 83 sich von 80 ableiten. Im Gegensatz zu den Solvolysen 2-substituierter Nonaflate werden keine Produkte gefunden, die sich von den entsprechenden Cyclopropylidenmethylkationen ableiten.

Von besonderem Interesse ist die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte des Nonaflats 66b. Hier wird mit 4-Isopropyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (84) erstmals ein Folgeprodukt des durch Umlagerung aus 79d gebildeten Cyclobutenylkations 85 gefunden. Die Konsequenzen dieser Beobachtung werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

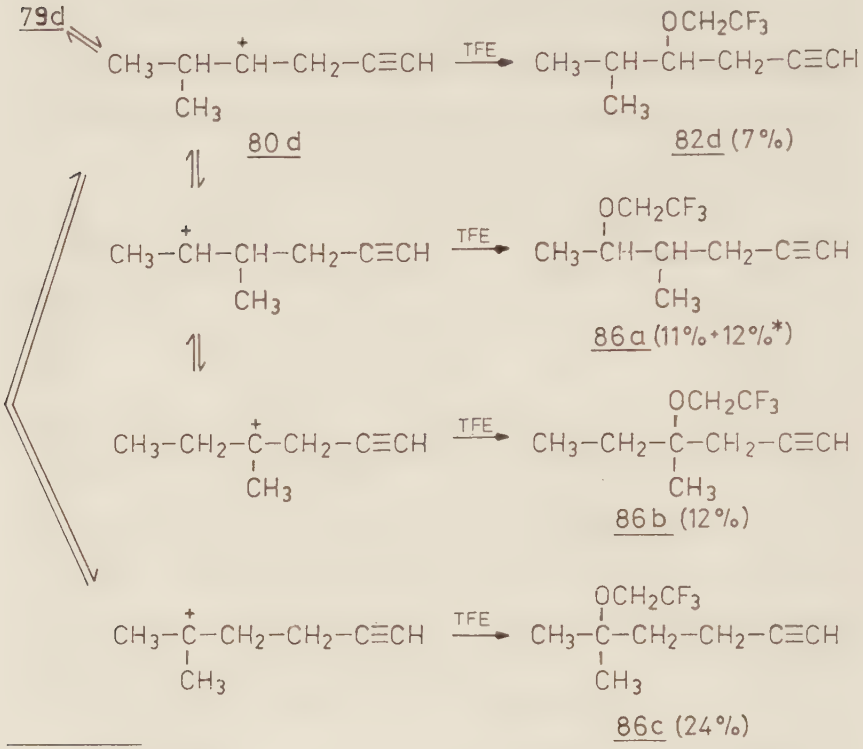


66b 79d 85 84

Weiter entstehen bei der Solvolyse von 66b in TFE noch die Trifluorethylether 86. Es sind Folgeprodukte von Carbeniumionen, die aus 80d durch Wagner-Meerwein-Umlagerung bzw. 1,2-Hydridverschiebung entstehen. Sie sind in Schema 13 zusammengestellt. Dabei sind die jeweiligen Anteile an der Gesamtmenge der Solvolyseprodukte von 66b angegeben. Der Gesamtanteil der offenkettigen Trifluorethylether 82d und 86 beträgt 66% (vgl. Tab.3).

Die bei der Solvolyse von 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a) in TFE nicht identifizierten Verbindungen (12%) könnten Folgeprodukte ähnlicher Umlagerungsreaktionen sein.

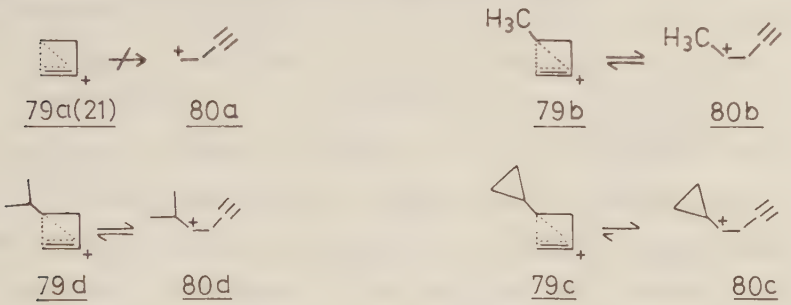
Schema 13: Reaktionen des 1-Isopropyl-3-butinylkations (80d) bei der Solvolyse von 66b in TFE



* 2 Diastereomere

Die Solvolyseprodukte von 10, 32, 66a und 66b zeigen, daß die Substituenten R in 3-Stellung der 1-Cyclobutenylkationen 79 die durch die nichtklassische Struktur vorgezeichnete Umlagerung zu den Homopropargylkationen 80 begünstigen. Während bei 10 nur nicht umgelagerte Produkte entstehen, wird bei 32 und 66b bereits überwiegend, bei 66a fast ausschließlich Umlagerung unter Bildung der Homopropargylalkohohle 83 bzw. der entsprechenden Trifluorethylether 82 beobachtet.
Schema 14 veranschaulicht diese verschiedene Umlagerungstendenz der Cyclobutenylkationen 79.

Schema 14: Umlagerungstendenz der 1-Cyclobutenylkationen 79



79a(21) 80a 79b 80b

79d 80d 79c 80c

Die Bildung des primären Carbeniumions 80a ist nicht möglich, während die sekundären Ionen 80b, c und d eine mit den entsprechenden 1-Cyclobutenylkationen vergleichbare Stabilität besitzen, die wieder von der Fähigkeit des Rests R zur Stabilisierung einer positiven Ladung abhängt. Die praktisch quantitative Umlagerung im Fall des Nonaflats 66a folgt somit aus der besonders hohen Stabilität des entstehenden Cyclopropylmethylkations 80c.

Der bereits diskutierte Alternativmechanismus, nämlich Angriff des Solvens auf C-3 der Cyclobutenylkationen (Schema 12, S.38, Reaktion a), wird durch die Solvolyseprodukte von 66b ausgeschlossen: Das Auffinden von Umlagerungsprodukten aus dem Ion 80d beweist, daß 80d im Solvolysegemisch tatsächlich vorliegt. Die Ionen 80b bzw. 80c besitzen eine mit 80d vergleichbare bzw. höhere Stabilität. Die gleiche Argumentation ist also auch für sie zutreffend.

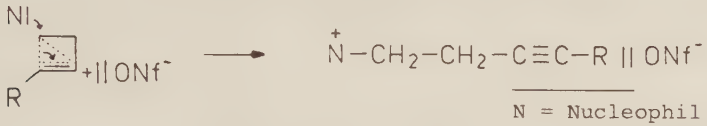
Die beschriebenen Solvolysen 3-substituierter 1-Cyclobutenylnonaflate wurden in Lösungsmitteln vergleichsweise hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie, die einen S_N1-Mechanismus besonders begünstigen, durchgeführt.

Nucleophilere Lösungsmittel können die Produktzusammensetzung stark beeinflussen: Während aus dem unsubstituierten Nonaflat 10 in TFE oder TFE/Wasser nur nicht umgelagerte Produkte entstehen, erhält man bei der Solvolyse von 10 in 50% Ethanol bis zu 30% 3-Butin-1-ol (83a). In diesem Fall erfolgt die Bildung der Homopropargylverbindung ganz offensichtlich nicht aus dem instabilen Kation 80a, sondern, begünstigt durch den höheren Elektronendruck des nucleophilen Lösungsmittels, nach dem in Schema 12 (S.38, Reaktion a) dargestellten Mechanismus.

Daß der nucleophile Angriff auf C-3 eines Cyclobutenylkations auch in weniger nucleophilen Lösungsmitteln eine Rolle spielen kann, zeigen die Solvolysen 2-substituierter 1-Cyclobutenyl-nonaflate (Kap.4.3.), bei denen auch in TFE oder TFE/Wasser Homopropargylprodukte erhalten werden. Auch hier ist die spontane Umlagerung zu den instabilen primären Carbeniumionen ausgeschlossen. Beim Angriff eines Nucleophils auf C-3 der 1-Cyclobutenylkationen entstehen jedoch an der Dreifachbindung zweifach alkylsubstituierte Alkine, die stabiler sind als die mit endständiger Dreifachbindung, die sich aus den 3-substituierten Nonaflaten bilden können. Die C-2 - C-3 - σ-Bindung ist demzufolge bei den 2-substituierten Nonaflaten als "Abgangsgruppe" besser geeignet, d.h. die Entstehung von Homopropargylverbindungen wird auch schon durch den geringeren Elektronendruck des weniger nucleophilen Lösungsmittel ermöglicht (Schema 15).

Besonders stabil ist die zum Phenylrest konjugierte Dreifachbindung bei 18(R=Ph, S.44). Der Produktanteil der Homopropargylverbindungen ist daher bei dem Nonaflat 26 besonders hoch.

Schema 15: Angriff eines Nucleophils auf C-3 eines 2-substituierten 1-Cyclobutenylkations



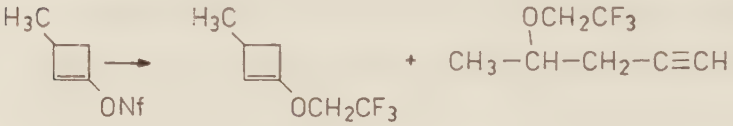
Ein weiteres Beispiel für die Bildung zusätzlicher Produkte bei der Einwirkung von Nucleophilen stellt das Entstehen von Brommethylen-cyclopropan, also eines Folgeprodukts des Cyclopropylidenmethylkations 20, bei der Solvolyse von 10 unter Bromid-Zusatz dar [15].

Um den Einfluß eines zugesetzten Nucleophils auf die Produktzusammensetzung bei der Solvolyse von 3-Methyl-1-cyclobutenylnonaflat (32) und 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a) zu untersuchen, wurden beide Nonaflate unter Zusatz eines zwanzigfachen Überschusses von Tetraethylammoniumbromid in TFE solvolysiert. Schema 16 und 17 zeigen die dabei erhaltenen Produkte. In beiden Fällen wurden in Abhängigkeit von der Bromidionen-Konzentration bis zu 30% verschiedener En-ine gebildet. Diese Eliminierungsprodukte sind bei den angegebenen prozentualen Produktzusammensetzungen nicht berücksichtigt.

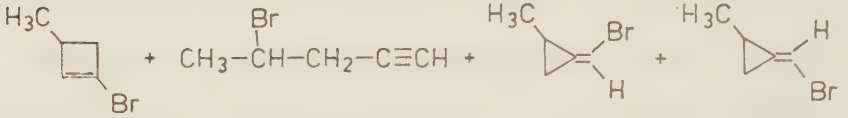
Wie Schema 16 zeigt, wird bei der Solvolyse von 32 in TFE unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid zusätzlich zu den Trifluorethylethern 81b und 82b das 1-Bromcyclobuten 87 und das Homopropargylbromid 88 gebildet. Es entstehen jedoch auch Cyclopropylidenmethylderivate, und zwar die stereoisomeren Brommethylencyclopropane 89 und 90.
Der Anteil an 4-Brom-1-pentin (88) ändert sich im Verlauf der Solvolyse. 88 ist unter den Solvolysebedingungen nicht stabil;

sein Anteil nimmt nach und nach ab, wenn das Solvolysegemisch nach vollständigem Umsatz weiter erwärmt oder bei Raumtemperatur aufbewahrt wird.

Schema 16: Solvolyse von 32 in TFE mit 20fachem Überschuß an Tetraethylammoniumbromid bei 65°C



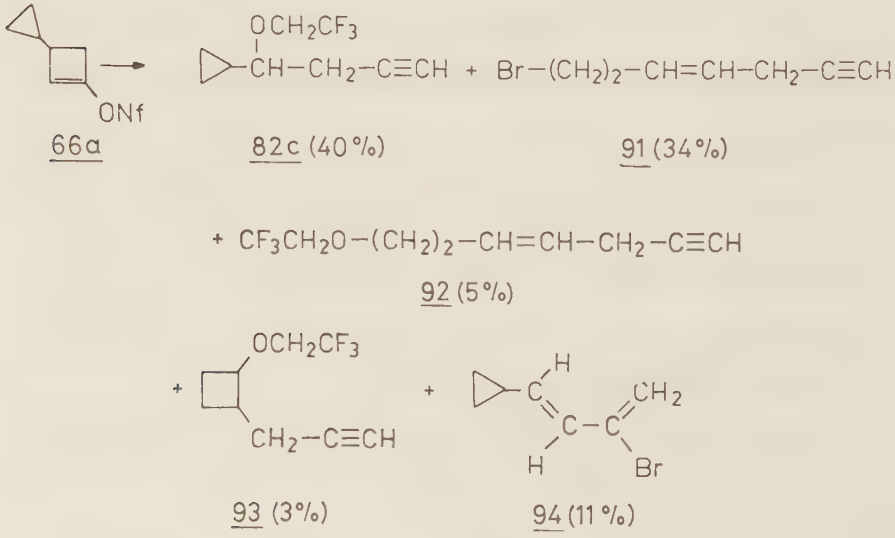
32 81b (29 %) 82b (46 %)



87 (12 %) 88 (5 %) 89 (4 %) 90 (3 %)

Bei der Solvolyse von 66a in TFE unter Bromid-Zusatz entstehen die in Schema 17 aufgeführten Reaktionsprodukte.

Schema 17: Solvolyse von 66a in TFE mit 20fachem Überschuß an Tetraethylammoniumbromid bei 65°C



66a 82c (40 %) 91 (34 %)

92 (5 %)

93 (3 %) 94 (11 %)

Bei der Solvolyse von 66a in TFE werden auch bei Bromid-Zusatz keine Produkte gefunden, die sich vom Cyclobutenylkation 79c oder vom entsprechenden Cyclopropylidenmethylkation ableiten. Es bilden sich überwiegend Produkte, die aus dem stabilen Homopropargylkation 80c durch direkte Substitution oder durch Folgereaktionen entstehen.

Hauptprodukt bleibt der Trifluorethylether 92c. Das Bromid 91 und der Trifluorethylether 82 sind sekundäre Folgeprodukte von 80c. 91 wird dabei vermutlich über eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion aus dem 82c entsprechenden instabilen Bromid durch Homoallylumlagerung gebildet; das intermediäre Homoallylkation kann aber auch mit dem Lösungsmittel zu geringem Teil zu 92 abreagieren. Als Nebenprodukt dieser Homoallylumlagerung entsteht noch der Trifluorethylether 93. Das 93 entsprechende Bromid wird nicht gefunden. Vermutlich ist es wie das zu 82c analoge Bromid unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil. Schwer zu erklären ist die Bildung des substituierten Butadiens 94, das durch elektrocyclische Öffnung des Vierrings entsteht. Da diese Reaktion bei den Solvolysen ohne Bromid-Zusatz unter sonst gleichen Bedingungen nicht auftritt, kann eine elektrocyclische Ringöffnung des Nonaflats 66a ausgeschlossen werden. Aus dem Vergleich mit ähnlich substituierten Verbindungen [64] ergibt sich, daß auch ein intermediär gebildetes 1-Brom-3-cyclopropyl-1-cyclobuten keine größere Tendenz zur Ringöffnung aufweisen würde. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Ringöffnung in einem frühen Stadium der Solvolysereaktion unter Mitwirkung des Bromid-Ions erfolgt.

Grundsätzlich ist der Ablauf von Solvolysen unter Bromid-Zusatz nicht mit dem der zuvor beschriebenen Solvolysen zu vergleichen.

Da das Bromid-Ion eine relativ gute Abgangsgruppe darstellt, ist die Bildung von Bromiden als Solvolyseprodukte nicht wie die der Ether, Ketone oder Alkohole irreversibel. Die Zusammensetzung der Produkte wird also zumindest teilweise thermodynamisch kontrolliert. Beispiele für solche unter thermodynamischer Kontrolle entstehenden Produkte sind 91 und 92.

Besonders auffällig ist, daß bei der Solvolyse von 32 unter Bromid-Zusatz Dreiringbromide (89 und 90) gefunden werden, nicht aber die entsprechenden Enolether bzw. Ketale. (Das unsubstituierte Nonaflat 10 zeigt bei Solvolyse unter Bromid-Zusatz völlig analoges Verhalten.)
Die Bromide könnten möglicherweise durch Reaktion b aus Schema 12 (S.38), die durch die hohe Nucleophilie der Bromid-Ionen etwas wahrscheinlicher wird, entstehen. Einen Hinweis, daß durchaus auch primäre Cyclopropylidenmethylkationen bei den Solvolysen auftreten können, ohne abgefangen zu werden, liefert jedoch das Entstehen von 4-Isopropyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (84) bei der Solvolyse von 66b, das nur über eine Dreiringzwischenstufe möglich ist.
Nach den Berechnungen [16,17] ist das Cyclopropylidenmethylkation 20 weniger stabil als das 1-Cyclobutenylkation 21. Damit ist sicher auch das Cyclopropylidenmethylkation, das bei der Solvolyse von 32 auftritt, weniger stabil als das entsprechende Cyclobutenylkation 79b. Die Brommethylen-cyclopropane 89 und 90 sollten deshalb stabiler sein als das 1-Bromcyclobuten 87. Eine partielle thermodynamische Kontrolle der Solvolysereaktion von 32 muß damit zur Bildung von größeren Anteilen an Dreiringprodukten führen, als der Lage des Gleichgewichts der Zwischenstufen entspricht. Die Tatsache, daß die Produktantei-

le der entsprechenden Trifluorethylether dabei nicht beeinflußt werden, spricht dafür, daß 89 und 90 aus 87 durch innere Rückkehr des Bromid-Ions entstehen.

Die Bildung des Butadienylbromids 94 bei der Solvolyse von 66a könnte zwar ebenfalls mit dieser Argumentation erklärt werden, wenn man voraussetzt, daß auch bei Solvolysen von 66a ohne Bromid-Zusatz zu einem geringen Teil Ringöffnung auftritt. Der relativ hohe Anteil von 94 im Vergleich zu dem Trifluorethylether 82c gibt jedoch Grund zu der Annahme, daß sich der Mechanismus der Solvolysereaktion unter Nucleophilzusatz grundsätzlich geringfügig von dem in wenig nucleophilen Lösungsmitteln unterscheidet.

Nach dem Konzept von W i n s t e i n [65] kann die Zwischenstufe bei einer S_N1-Reaktion als inneres Ionenpaar (intimate ion pair), äußeres Ionenpaar (solvent separated ion pair) oder als freies Carbeniumion vorliegen. Auf welcher Stufe dann die Reaktion mit dem Solvens stattfindet, ist unter anderem von dessen Nucleophilie abhängig [66]. Starke Nucleophile werden schon auf der Stufe des inneren Ionenpaars angreifen, während in extrem hoch ionisierenden und wenig nucleophilen Lösungsmitteln sogar freie Ionen gebildet werden können.

Die Gleichgewichte umlagerungsfähiger Carbeniumionen können sich dabei natürlich von Stufe zu Stufe verschieben, sodaß die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte in stark unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht mehr direkt vergleichbar ist.

Vor diesem Hintergrund können auch die Solvolysen von 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a) und 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-triflat (31) betrachtet werden.

Der Nonaflat-Rest ist eine um etwa den Faktor 2 bessere Abgangsgruppe, d.h. beim Triflat 31 werden die entstehenden Zwischenstufen etwas "weniger frei" sein als beim Nonaflat 68a. Der Lösungsmittelangriff auf C-3 des Cyclobutenylkations (Schema 15, S.55) könnte dadurch stärker ins Gewicht fallen, wodurch die Tatsache erklärt wird, daß beim Triflat 31 mehr Homopropargylprodukt gefunden wird als beim Nonaflat 68a.

4.5. Dimethylsubstituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflate

Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte von 2,3-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68b) und 2,4-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (70) in TFE und TFE/Wasser.
Als Beispiel für die gaschromatographische Untersuchung der Solvolysegemische zeigt Abbildung 6 das Gaschromatogramm der Solvolyse von 70 in TFE nach vollständigem Umsatz (WCOT-Glaskapillarsäule UCC W 982, 60°C, Trägergas N_2 0.5 bar).

Abbildung 6

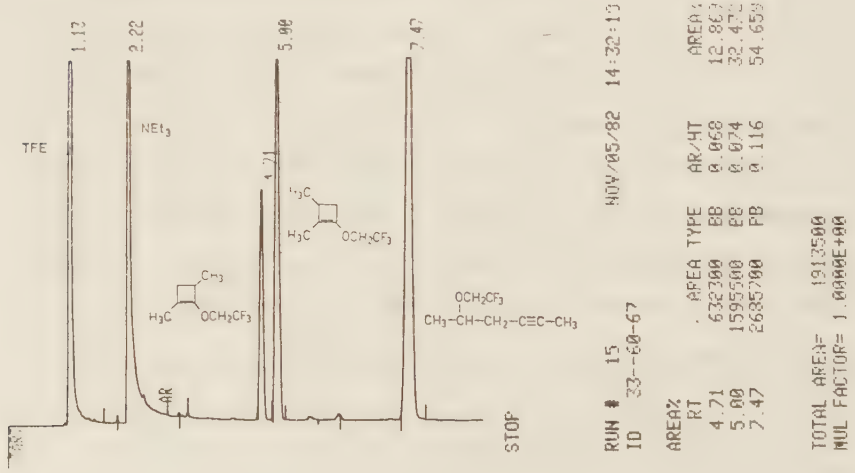
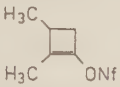
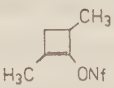
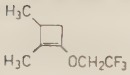
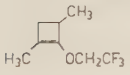
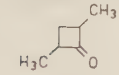
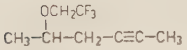
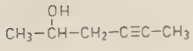
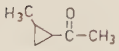


Tabelle 4: Solvolyseprodukte (in %) von 68b und 70 in TFE bzw. 80% TFE; Raumtemperatur; NEt_3

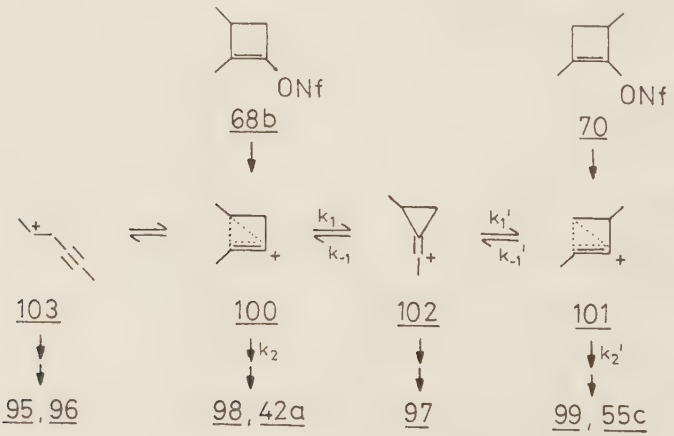
Nonaflat	 68b		 70	
Solvens	TFE	80% TFE	TFE	80% TFE
 98	35	13	32.5	14
42a (c/t)	-	9/11	-	4/12
 99	10	4	13	8
 55c (c/t)	-	7/2	-	6/2
 95	54	22	54.5	24
 96	-	32	-	28
 97 (c+t)	-	1	-	1
S (100)*	89	87	87	82
S (101)*	10	13	13	16

* Summe der Folgeprodukte von 100 bzw. 101 (Schema 18)

Die beiden Nonaflate 68b und 70 ergeben in TFE und TFE/Wasser die gleichen Solvolyseprodukte in ähnlichen Mengenverhältnissen. Der Anteil der Homopropargylprodukte 95 und 96 entspricht in etwa dem bei der Solvolyse von 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32) erhaltenen, der Anteil des Dreiringketons 97 dem der Dreiringverbindung bei der Solvolyse von 2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (30). Die dem vakanten p-Orbital der jeweiligen Zwischenstufe nicht direkt benachbarte zusätzliche Methylgruppe hat also auf die Verteilung dieser Produkte, wie zu erwarten war, keinen Einfluß.

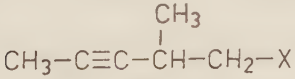
Bei beiden Nonaflaten werden mit den Enolethern 98 und 99 bzw. den Ketonen 42a und 55c sowohl 2,3-disubstituierte als auch 2,4-disubstituierte Vierringprodukte gefunden. Dies läßt sich nur mit dem in Schema 18 dargestellten Gleichgewicht der beiden Cyclobutenylkationen 100 und 101 über die Dreiringzwischenstufe 102 erklären.

Schema 18: Reaktionszwischenstufen bei den Solvolysen der dimethylsubstituierten Nonaflate 68b und 70

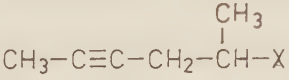


Bei beiden Nonaflaten ist der Anteil der 2,3-disubstituierten Vierringprodukte 2-3 mal so hoch wie der der 2,4-disubstituierten. Auch die Verbindungen 95 und 96 entstehen aus 100, das zum Homopropargylkation 103 umlagern kann. Eine entsprechende Umlagerung von 101 findet nicht statt, da sie zu einem instabilen primären Carbeniumion führen würde.
Insgesamt werden also vorwiegend Folgeprodukte des in 2- und 4-Stellung substituierten Cyclobutenylkations 100 gefunden, d.h. das Gleichgewicht von 100 und 101 liegt deutlich auf der Seite von 100. Dies folgt auch zwangsläufig aus der nichtklassischen Struktur der 1-Cyclobutenylkationen: Eine Methylgruppe in 4-Stellung trägt kaum etwas zur Stabilisierung des Ions bei, während die Methylgruppe in 3-Stellung direkt an einem Kohlenstoffatom mit positiver Partialladung sitzt, wodurch der induktive Effekt voll zum Tragen kommt.

Vergleichbare Ergebnisse erbrachten auch schon andere Untersuchungen:
Bei der Solvolyse der beiden isomeren Homopropargylverbindungen 104 entstehen ausschließlich direkte Folgeprodukte der Kationen 100 und 103 [67].



104a

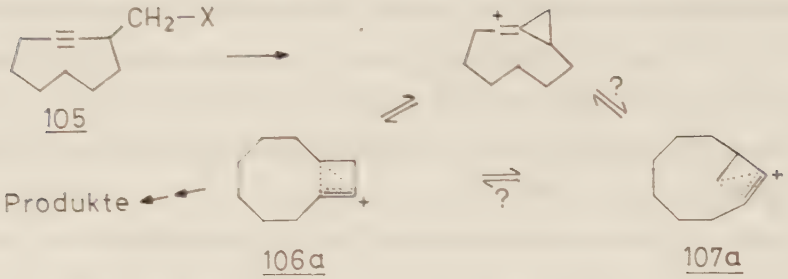


104b

Ähnlich verläuft die Solvolyse von 1-Brommethylen-2-methylcyclopropan (89 bzw. 90) [68], wo fünfmal soviel 3-Methylcyclobutanon (54) wie 2-Methylcyclobutanon (53) gebildet wird.

Die bei der Solvolyse des Homopropargylderivats 105 entstehenden Vierringprodukte besitzen ausschließlich die Struktur 106a,

nicht aber die Struktur 107a [38].



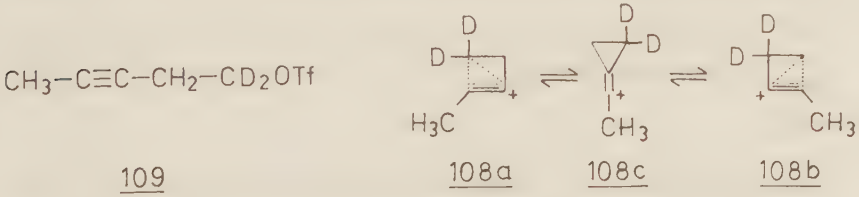
In allen diesen Fällen ist die Ausbildung eines Gleichgewichts von zu 100 und 101 analogen substituierten Cyclobutenylkationen möglich, wobei die Folgeprodukte des Kations mit Substituent in 3-Stellung eindeutig überwiegen.

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, liefern die Solvolysen von 68b und 70 nicht exakt die gleiche Produktzusammensetzung. Bei beiden ist eine geringfügige Verschiebung zugunsten der Folgeprodukte desjenigen Cyclobutenylkations festzustellen, das direkt aus dem jeweiligen Nonaflat entsteht.
Dieser Sachverhalt läßt eine Aussage über die relative Größe der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 in Schema 18 zu:
Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umlagerungen der reaktiven Zwischenstufen sind erheblich größer als die der Substitutionsreaktionen, die zu den Solvolyseprodukten führen. Dieser Unterschied ist allerdings nicht so groß, daß die Konkurrenz der beiden Reaktionen keine Rolle mehr spielt.

Übertragen auf die Solvolysereaktionen der übrigen 1-Cyclobutenyl-nonaflate führt dieses Ergebnis zu folgenden Schlußfolgerungen:
Bei den Solvolysen 2-substituierter Nonaflate treten immer

sowohl beide möglichen Cyclobutenylkationen als auch das entsprechende Cyclopropylidenmethylkation als Zwischenstufen auf. Bei Nonaflaten, die in 2-Stellung keinen Substituenten tragen, ist die Cyclopropylidenmethylzwischenstufe wesentlich instabiler, d.h. es erscheint fraglich, ob die Einstellung des Gleichgewichts in Konkurrenz zur Substitutionsreaktion hier noch möglich ist. Das Auffinden des Produkts 84 (S.51) bei der Solvolyse von 66b beweist jedoch, daß auch bei in 2-Stellung unsubstituierten 1-Cyclobutenylkationen (74a, R^1=H) eine Umlagerung zum isomeren Cyclobutenylkation (74d, R^1=H) erfolgen kann.

Folgeprodukte beider möglichen Cyclobutenylkationen 108a und 108b wurden auch bei der unter Homopropargylumlagerung verlaufenden Solvolyse des deuterierten 3-Pentinyl-triflats 109 gefunden (Verhältnis 1:1) [13]. Hier kann allerdings nicht von vornherein eine Aussage darüber gemacht werden, ob sich 108a und 108b tatsächlich ineinander umlagern, oder ob sie irreversibel aus der zuvor gebildeten Dreiringzwischenstufe 108c entstehen.



109 108a 108c 108b

Bisher ungeklärt ist die Frage der relativen Stabilität von 2-Methyl-1-cyclobutenylkation (14, R=CH_3) und 1-Cyclopropylidenethylkation (13, R=CH_3) sowie der höher substituierten Analoga 100 bzw. 101 und 102.

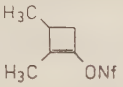
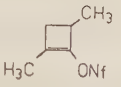
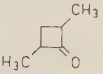
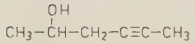
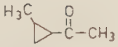
Das unsubstituierte 1-Cyclobutenylkation ist zumindest in der Gasphase stabiler als das unsubstituierte Cyclopropylidenmethylkation, während Vierringzwischenstufen mit Aryl- oder Cyclopropylsubstituenten in 2-Stellung offenbar weniger stabil sind als die entsprechenden Dreiringkationen. Die methylsubstituierten Ionen stellen aufgrund der Substituenteneigenschaften einen Grenzfall dar.

Berechnungen konnten hier die Frage nach der Stabilität nicht klären [17], und auch die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung von entsprechenden Solvolysereaktionen ist wegen des geringen Anteils der Dreiringprodukte nicht signifikant. Die Konsistenz der Ergebnisse aller Solvolysen von 1-Cyclobutenyl-nonaflaten erlaubt jedoch die Annahme, daß sich die isomeren Zwischenstufen in ihrem chemischen Verhalten nicht grundlegend unterscheiden; d.h. die Geschwindigkeit der Substitution der einzelnen Carbeniumionen durch das Lösungsmittel dürfte annähernd gleich groß sein.

Aufgrund des geringen Produktanteils der Dreiringverbindungen muß man deshalb davon ausgehen, daß 13($R=CH_3$) und 102 weniger stabil sind als ihre Vierring-Analoga. Eine definitive Aussage in der einen oder anderen Richtung ist allerdings nicht möglich.

Tabelle 5 zeigt die Produktzusammensetzungen bei Solvolysen der dimethylsubstituierten Nonaflate 68b und 70 in 80% Ethanol.

Tabelle 5: Solvolyseprodukte (in %) von 68b und 70 in 80% EtOH; Raumtemperatur; NEt_3

Nonaflat	 68b	 70
42a (c/t)	7/1	9/1.5
 55c (c/t)	8/0.5	13.5/3
 96	14	14
 97 (c+t)	1	1
S (100) [a]	22	24.5
S (101) [a]	8.5	16.5
nicht identifiziert	69 [b]	59 [b]

a) Summe der Folgeprodukte von 100 und 101 (Schema 18)

b) 3 Verbindungen mit ähnlichen Produktanteilen; vermutlich die den Trifluorethylethern 95, 98 und 99 (Tab.4) entsprechenden Ethylether.

Hier fällt zunächst auf, daß sich die Produktzusammensetzungen bei den beiden Nonaflaten in 80% Ethanol stärker unterscheiden als in TFE oder 80% TFE (Tab.4). Dies ist auf die höhere

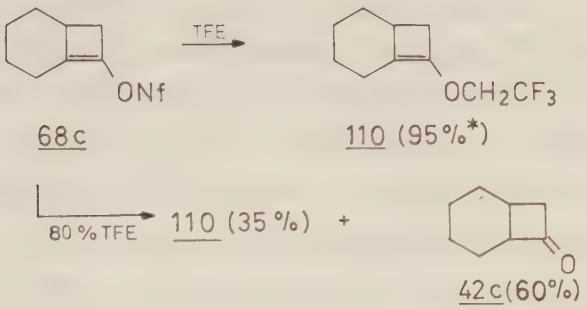
Nucleophilie des Solvens zurückzuführen: Die Reaktion der Zwischenstufen mit dem Lösungsmittel verläuft schneller, und das Gleichgewicht hat weniger Zeit, sich einzustellen.
Überraschend ist dagegen der, verglichen mit den Solvolysen in TFE oder 80% TFE, wesentlich höhere Anteil der Folgeprodukte des 2,4-substituierten Cyclobutenylkations 101. (Die Folgeprodukte von 100 überwiegen allerdings immer noch).
Offenbar ist hier wie bei den Solvolysen unter Bromid-Zusatz das Gleichgewicht der vom stärker nucleophilen Lösungsmittel solvatisierten Ionen nicht das gleiche wie das im weniger nucleophilen Lösungsmittel. Es tritt eine Verschiebung zugunsten des weniger stabilen Ions 101 auf. Eine gewisse Tendenz in dieser Richtung zeigt sich bereits beim Übergang von TFE zum etwas nucleophileren 80% TFE (siehe Tab.4).
Den gegenteiligen Fall findet man bei der Solvolyse von 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-triflat (31, Tab.1). Hier erhält man im nucleophileren Lösungsmittel 80% Ethanol einen größeren Anteil an Dreiringprodukten als in TFE; es tritt also eine Verschiebung zugunsten des stabileren Ions auf.

4.6. Bicyclische Nonaflate

4.6.1. Die "Saizew"-Nonaflate 68c und 68d

Schema 19 zeigt die Solvolyseprodukte von Bicyclo[4.2.2]dec-1(8)-en-8-yl-nonaflat (68c) in TFE bzw. 80% TFE.

Schema 19: Solvolyseprodukte von 68c; Raumtemperatur; NEt_3

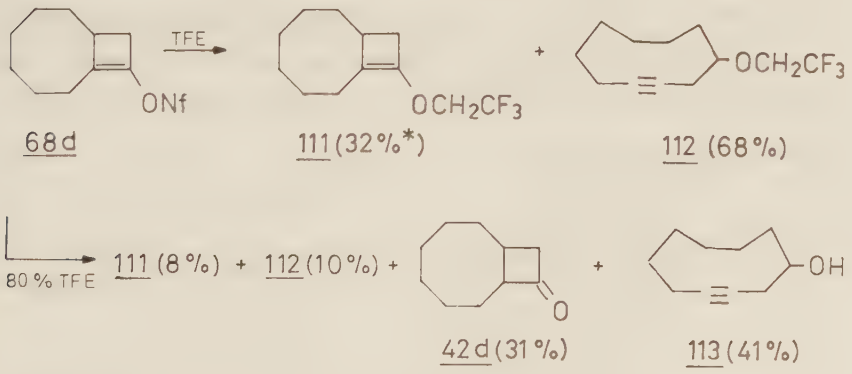


* Differenzen zu 100% durch nicht identifizierte Produkte

Mit dem Trifluorethylether 110 bzw. dem Keton 42c werden ausschließlich nicht umgelagerte Produkte gefunden.

Schema 20 zeigt die Solvolyseprodukte von Bicyclo[6.2.0]dec-1(10)-en-10-yl-nonaflat (68d) in TFE bzw. 80% TFE.

Schema 20: Solvolyseprodukte von 68d; Raumtemperatur; NEt_3

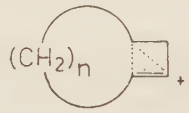


* Angegeben ist die relative Produktzusammensetzung.

68d konnte nur im Gemisch mit seinem Isomeren 69d (vgl. S.72) solvolysiert werden. Da 68d eine erheblich höhere Reaktivität

besitzt als 69d (vgl. Kap.5) , können die Solvolyseprodukte durch gaschromatographisches Verfolgen des Solvolyseablaufs dem jeweiligen Nonaflat zugeordnet werden. Diese Zuordnung wurde durch die Isolierung und getrennte Solvolyse von 69d (siehe Kap. 4.6.2.) bestätigt.
Die Produkte 111, 112, 113 und 42d wurden durch ihre Massenspektren (aus GC/MS-Kopplung) sowie mit Ausnahme von 111 durch Vergleich ihrer GC-Retentionszeiten mit denen authentischer Produkte [38] identifiziert. Die Zuordnung der Struktur 111 wurde nach dem Massenspektrum in Analogie zur Solvolyse in 80% TFE, bei der das entsprechende Keton 42d entsteht, vorgenommen.

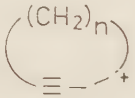
Die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte von 68c und 68d zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Größe des in 2,3-Stellung des Cyclobutenylkations ankondensierten Rings. Das Bicyclo [4.2.0]octenyl-nonaflat 68c liefert ausschließlich Folgeprodukte des Cyclobutenylkations 106b, während beim Bicyclo[6.2.0]decenyl-nonaflat 68d vorwiegend Folgeprodukte des Zehnring-Homopropargylkations 114a entstehen. Dreiringprodukte werden in beiden Fällen nicht gefunden.



106

a: n = 6

b: n = 4



114

Das Verhältnis von Vierringprodukten zu Homopropargylprodukten bei der Solvolyse von 68d entspricht in etwa dem bei der Solvolyse des 2,3-dimethylsubstituierten Nonaflats 68b erhaltenen.

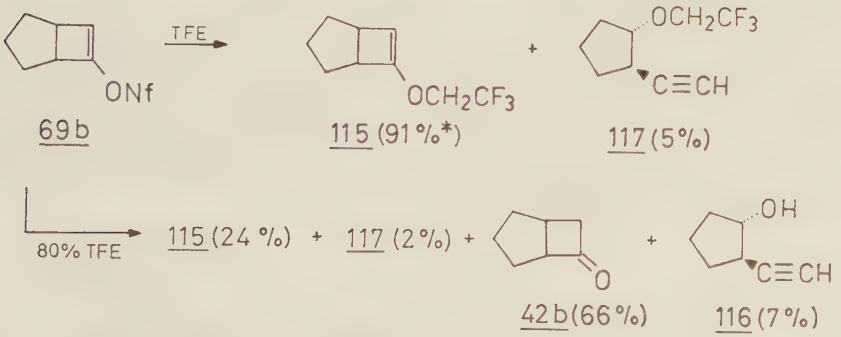
Die Umlagerung von 106 zu 114, die beim Bicyclo[6.2.0]-System also nicht behindert ist, tritt dagegen beim Bicyclo[4.2.0]-System überhaupt nicht auf. Offenbar liegt der Übergangszustand, der zur Bildung des 3-Cyclooctinylkations 114b führen würde, energetisch so hoch, daß eine Umlagerung zu diesem Kation nicht mehr möglich ist.

Folgeprodukte des 2,4-substituierten Cyclobutenylkations 107a (S.64) wurden bei der Solvolyse von 68d nicht gefunden. Das Gleichgewicht der Zwischenstufen 106a und 107a scheint also hier, möglicherweise aufgrund höherer Ringspannung bei 107a, stärker auf der Seite des 2,3-substituierten Cyclobutenylkations zu liegen als im Fall der Ionen 100 und 101 (S.62, vgl. Lit.[38]).

4.6.2. Die "Hofmann"-Nonaflate 69b, 69c und 69d

Schema 21 zeigt die Solvolyseprodukte von Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-6-yl-nonaflat (69b) in TFE bzw. 80% TFE

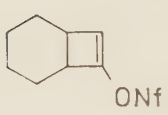
Schema 21: Solvolyseprodukte von 69b; 50°C; NEt_3



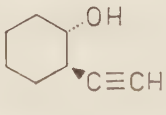
* Differenzen zu 100% durch nicht identifizierte Produkte

Der bicyclische Ether 115 wurde isoliert und,wie im experimentellen Teil beschrieben,charakterisiert. 116 und 42b wurden durch Vergleich der Massenspektren (aus GC/MS-Kopplung) und der GC-Retentionszeiten mit denen authentischer Verbindungen [24,39] identifiziert. Die Zuordnung der Struktur 117 erfolgte nach dem Massenspektrum in Analogie zur Solvolyse von 69b in 80% TFE.

Die Solvolyse von Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-7-yl-nonaflat (69c) in TFE bei Raumtemperatur mit Triethylamin als Pufferbase ergibt zwei Produkte mit den für Trifluorethylether erwarteten Massenspektren. Eine ergänzende Solvolyse in 80% TFE unter sonst gleichen Bedingungen ergab die gleichen Produkte, zusätzlich jedoch Bicyclo[4.2.0]octan-7-on (42c) und trans-2-Ethinylcyclohexanol (118). Entsprechend werden den beiden Trifluorethylethern, die etwa im Verhältnis 50:50 entstehen, die Strukturen 119 und 120 zugeordnet.

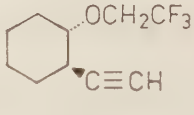


69c



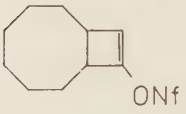
118

119

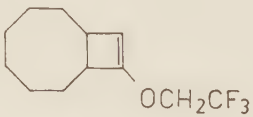


120

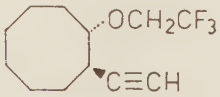
Bei der Solvolyse von Bicyclo[6.2.0]dec-9-en-9-yl-nonaflat (69d) in TFE (Raumtemperatur; NEt_3) entstehen ebenfalls zwei Produkte, denen nach den Massenspektren die Strukturen 121 und 122 zukommen (Verhältnis 121:122 etwa 60:40).



69 d

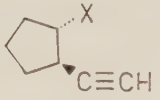


121

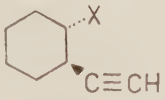


122

Die Verbindungen 42b, 116 und 117, nicht jedoch der Vinylether 115 treten auch als Produkte bei Solvolysen der Homopropargylderivate 123a auf [24,39].



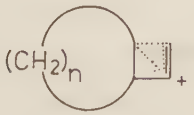
123a



123b

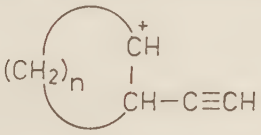
Bei Solvolysen von 123b wurden dagegen i.a. nur direkte Substitutionsprodukte wie 118 und 120 gefunden. Lediglich 123b (X=ONf) liefert ca. 2% des Cyclisierungsprodukts 42c [24,39]. Die geringe Cyclisierungsneigung bei 123b wurde damit erklärt, daß hier im Gegensatz zu 123a die für die Homopropargylumlagerung erforderliche Konformation mit axialer Stellung der Ringsubstituenten nur schwer eingenommen werden kann, wodurch die Umlagerung bei 123b in Konkurrenz zur direkten Substitution der Abgangsgruppe X durch das Lösungsmittel fast keine Rolle mehr spielt.

Die Tatsache, daß Homopropargylprodukte bei der Solvolyse von 69b nur in geringen Mengen, bei der Solvolyse von 69c jedoch bis zu 50% gebildet werden, läßt jedoch einen weiteren Grund für das unterschiedliche Verhalten von 123a und 123b erkennen: Das Cyclobutenylkation 124a ist im Vergleich zum Homopropargylkation 125a offenbar wesentlich stabiler als 124b im Vergleich zu 125b. (Wegen der Aufhebung der Sesselkonformation des Sechsrings nimmt die konformative Spannung des Gesamtsystems beim



124

a: n = 3
b: n = 4
c: n = 6



125

Übergang von 125b zu 124b stärker zu als beim Übergang von 125a zu 124a.)

Hinweise darauf, daß insbesondere Bicyclo[4.2.0]-Systeme mit Doppelbindung in 9-Stellung energetisch relativ ungünstig sind, liefern auch die Nonaflat-Synthese aus Bicyclo[4.2.0]octan-7-on (42c), wo ein ungewöhnlich großer Anteil an "Saizew"-Produkt entsteht (Kap.3.3.5.5.), und die relativen Solvolysegeschwindigkeiten der Nonaflate 69b und 69c (siehe Kap.5).

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß bei den Solvolysen der "Hofmann"-Nonaflate 69b, c und d ausschließlich die am Ring trans-substituierten Homopropargylprodukte 116 und 118 (analog höchstwahrscheinlich auch 117, 120 und 122), nicht aber cis-substituierte Homopropargylprodukte, entstehen.
Der Angriff des Lösungsmittels auf das aus 124 gebildete Homopropargylkation 125 erfolgt also stereospezifisch trans zum Ethinylrest, während bei Solvolysen von 123a und 123b immer sowohl cis- als auch trans-substituierte Homopropargylprodukte gefunden wurden [24,39].

Eine Erklärung für diese unterschiedlichen Ergebnisse steht noch aus. Es ist aber denkbar, daß bei den Solvolysen der Verbindungen 123 die cis-substituierten Homopropargylprodukte nur durch direkte Substitution, die trans-substituierten aber auch durch Ringöffnung einer bereits gebildeten Cyclobutenylzwischenstufe gebildet werden.

5. Solvolysegeschwindigkeiten

5.1. Meßmethode

Die Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysen aller oben beschriebenen substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate wurden mittels kontinuierlicher automatischer potentiometrischer Titration [69] gemessen. Die genauen Bedingungen sind im experimentellen Teil beschrieben.

Bisher wurden solche Messungen an 1-Cyclobutenyl-nonaflaten ausschließlich in Ethanol/Wasser-Gemischen durchgeführt [15]. Die obigen Produktanalysen zeigen jedoch, daß der Solvolyseverlauf in diesen Lösungsmitteln nicht mit dem in TFE oder TFE/Wasser, den in dieser Arbeit meistverwendeten Lösungsmitteln, identisch ist.

TFE und TFE/Wasser besitzen eine höhere Ionisierungsstärke und eine wesentlich geringere Nucleophilie als Ethanol/Wasser. (Die genauen Werte wurden in Verbesserung des von Winstein und Grunwald [70] eingeführten Konzepts von Schleyer und Mitarbeitern berechnet [71].) Der Mechanismus von Solvolysen in TFE oder TFE/Wasser liegt also erheblich näher beim "idealen" (limiting) S_N1-Mechanismus als der von Solvolysen in nucleophileren und weniger stark ionisierenden Lösungsmitteln. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten besitzen demzufolge eine größere Aussagekraft bezüglich der auftretenden kationischen Zwischenstufen.

Potentiometrische Messungen mit Hilfe von Glaselektroden sind in TFE nur möglich, wenn der Wassergehalt mindestens 3% beträgt (97% TFE) [72]. Für die in dieser Arbeit durchgeführten

Messungen wurde als Lösungsmittel 80% TFE verwendet, das eine noch höhere Ionisierungsstärke besitzt, während die gegenüber reinem TFE etwas höhere Nucleophilie laut Produktanalysen praktisch nichts am Solvolyseverlauf ändert.

5.2. Ergebnisse

Tabelle 6 zeigt die für die einzelnen 1-Cyclobutenyl-nonaflate gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Angegeben sind die Mittelwerte von 3-6 Messungen.

Schema 22 gibt einen Überblick über die relative Größe dieser Geschwindigkeitskonstanten. Da nicht alle Messungen bei gleicher Temperatur durchgeführt werden konnten, wurde hier graphisch oder rechnerisch auf eine Solvolysetemperatur von 70°C extrapoliert. $\Delta H^{\neq}$ wurde dabei nicht in allen Fällen bestimmt, sondern teilweise anhand der Vergleichsdaten für ähnlich reaktive Nonaflate grob abgeschätzt.

Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysen substituierter 1-Cyclobutenyl-nonaflate in 80% TFE

Nonaflat	Temperatur (°C)	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	$\Delta H^{\neq}$
10	70	0.152±0.02	23.6 a)
30	50	12.28 ±0.14	20.2 a)
68a	50	8.74 ±0.02	
32	50	0.301±0.02	22.8
	70	2.52 ±0.04	

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nonaflat	Temperatur (°C)	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	$\Delta H^{\ddagger}$
66a	50 70	0.281±0.01 2.09 ±0.04	21.8
66b	50 70	0.252±0.04 2.10 ±0.04	22.8
68b	30	28.5 ±0.4	
68d	30	45 [b]	
68c	15	70 [b]	
69b	30 50	2.3 [c] 20.26 ±0.4	20.6
69d	30	0.95 [c]	
67	70	1.4 [c]	
70	30	17.6 ±0.5	

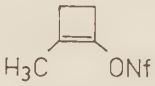
a) Diese Werte wurden aus Messungen in Ethanol/Wasser ermittelt [15]. Sie sind daher nicht direkt vergleichbar.

b) Messung nur im Gemisch mit dem anderen Isomeren. Der angegebene Wert ist möglicherweise etwas zu niedrig.

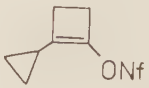
c) Nur eine Messung wurde durchgeführt.

Schema 22: Substituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflate und ihre relativen Solvolysegeschwindigkeiten in 80% TFE (extrapoliert auf 70°C)

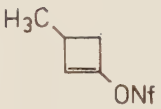
10: 1



30: 600

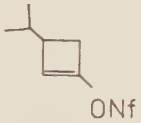


68a: 450

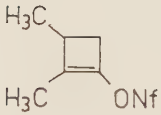


32: 17

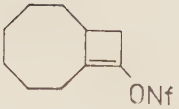
66a: 14



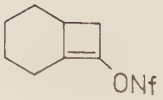
66b: 14



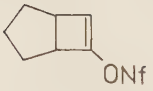
68b: 10 000



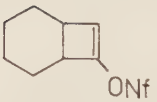
68d: 13 000



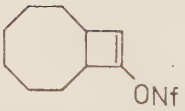
68c: 40 000



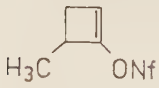
69b: 900



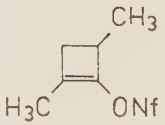
69c: 1100



69d: 400



67: 10



70: 5500

5.3. Diskussion

Wie Tabelle 6 und Schema 22 zeigen, sind die relativen Solvolysegeschwindigkeiten der verschiedenen substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate stark von den jeweiligen Substituenten abhängig. Naturgemäß sind die Geschwindigkeitskonstanten umso größer, je stärker das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Solvolysereaktion entstehende Cyclobutenylkation 74a durch die Substituenten stabilisiert wird.

5.3.1. Einfach substituierte Nonaflate

Methyl- bzw. Cyclopropylrest in 2-Stellung der Nonaflate 30 bzw. 68a bewirken eine Steigerung der Solvolysegeschwindigkeit um den Faktor 600 bzw. 450 gegenüber dem unsubstituierten Nonaflat 10. Die Steigerung bei 30 ist damit in 80% TFE größer als in 50% Ethanol, wo 30, bedingt durch den nivellierenden Effekt des nucleophileren Lösungsmittels, lediglich 130 mal schneller solvolysiert als 10 [15].
Der Substituenteneffekt der Methylgruppe kommt also umso stärker zum Tragen, je "freier" das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildete Carbeniumion ist.

Methyl- bzw. Cyclopropylrest bewirken auch in 3-Stellung der Nonaflate 32 bzw. 66a eine signifikante Steigerung der Solvolysegeschwindigkeit um den Faktor 17 bzw. 14.

Die stabilisierende Wirkung von elektronenschiebenden Substituenten in 2- bzw. 3-Stellung der 1-Cyclobutenyl-nonaflate zeigt, daß die aus den Nonaflaten entstehenden Cyclobutenylkationen 74a tatsächlich an den Kohlenstoffatomen 2 und 3

positive Partialladungen tragen, wie es der nichtklassischen Struktur entspricht.
Bei den in 2-Stellung substituierten Nonaflaten kommt zur Stabilisierung der reaktiven Zwischenstufe noch ein sterischer, die Solvolysegeschwindigkeit erhöhender Effekt hinzu, der zumindest teilweise für die gegenüber den 3-substituierten Nonaflaten höheren Geschwindigkeitskonstanten der 2-substituierten Nonaflate verantwortlich ist.

Die cyclopropylsubstituierten Nonaflate 68a und 66a solvolysieren nicht schneller als die methylsubstituierten Nonaflate 30 und 32, obwohl der Cyclopropylrest im allgemeinen positive Ladungen in α-Stellung deutlich besser stabilisiert als die Methylgruppe. Dieser Unterschied kommt jedoch nur dann zum Tragen, wenn der Cyclopropylrest durch seinen mesomeren Effekt* stabilisierend wirken kann [73]. Die positive Partialladung an den C-Atomen 2 und 3 des nichtklassischen Cyclobutenylkations 74a besitzt aber offenbar nicht den Charakter eines für eine Überlappung mit Dreiringorbitalen günstig liegenden Orbitals, d.h. es ist nur induktive Stabilisierung möglich.

Das Fehlen einer mesomeren stabilisierenden Wirkung wurde auch schon bei den Solvolysen der arylsubstituierten Nonaflate 26 und 27 (siehe Kap.1.4.) beobachtet.

---

* Strenggenommen kann hier nicht von Mesomerie gesprochen werden, da entsprechende Grenzstrukturen nicht möglich sind. Entscheidend ist die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen besetzten Dreiring-Orbitalen und einem vakanten Orbital, die sehr gut durch das W a l s h - Modell [74] veranschaulicht wird.

Wenn Methyl- und Cyclopropyl-Rest lediglich induktiv wirken können, ist der eine positive Ladung stabilisierende Effekt des Methylrests geringfügig größer als der des Cyclopropylrests [73]. Dies erklärt die gegenüber den cyclopropylsubstituierten Nonaflaten jeweils etwas höheren Solvolysegeschwindigkeiten der methylsubstituierten Nonaflate.

Die verglichen mit anderen Alkylsubstituenten hohe stabilisierende Wirkung der Methylgruppe auf positive Ladungen kann durch Hyperkonjugation [75] erklärt werden. Einen Hinweis, daß hyperkonjugative Effekte möglicherweise auch bei der zusätzlichen Stabilisierung der nichtklassischen 1-Cyclobutenylkationen durch Alkylsubstituenten eine Rolle spielen, liefert die Solvolysegeschwindigkeit des 3-isopropylsubstituierten Nonaflats 66b. 66b trägt an dem zum Vierring α-ständigen Kohlenstoffatom wie 66a nur ein H-Atom und solvolysiert auch gleich schnell wie 66a, während das Nonaflat 32 am entsprechenden Kohlenstoffatom drei H-Atome besitzt und schneller solvolysiert.
Das Verhältnis der Solvolysegeschwindigkeiten von 32 und 66b entspricht mit 1.2 fast genau dem von Baker und Nathan [76] bei in para-Stellung methyl- bzw. isopropylsubstituierten Benzylbromiden beobachteten Wert.

Zu Vergleichszwecken wurde auch die Solvolysegeschwindigkeit des in 4-Stellung methylsubstituierten Nonaflats 67 gemessen. Sie ist um den Faktor 10 größer als beim unsubstituierten Nonaflat 10. Dieser Wert ist typisch für den sterischen Effekt eines der Abgangsgruppe benachbarten Methylrests [77]. Er unterstreicht die Bedeutung der Substituenteneffekte in 3-Stellung des Cyclobutenylkations, wo ein sterischer Effekt nicht

auftreten kann.
Nimmt man an, daß sich sterischer und induktiver Effekt bei den Solvolysen der 2-substituierten Nonaflate 30 und 68a in ihrer Wirkung addieren, so verlaufen diese Solvolsen im Vergleich zu denen der 3-substituierten Nonaflate 32, 66a und 66b immer noch ein wenig "zu schnell". Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß die positive Partialladung in 2-Stellung der 1-Cyclobutenylkationen infoge der Polarisierung der Doppelbindung geringfügig größer ist als in 3-Stellung.

5.3.2. Nonaflate mit Substituenten an zwei Kohlenstoffatomen

Die zweifach methylsubstituierten Nonaflate 68b und 70 solvolysieren um den Faktor 10 000 bzw. 5 500 schneller als 10. Ordnet man gemäß den relativen Solvolysegeschwindigkeiten von 30, 32 und 67 einer Methylgruppe den "beschleunigenden Faktor" 600, 17 oder 10 zu, wenn sie sich in 2-, 3- oder 4-Stellung eines 1-Cyclobutenyl-nonaflats befindet, so ergeben sich die Werte 10 000 bzw. 5 500 für 68b bzw. 70 ziemlich genau als die miteinander multiplizierten Faktoren der beiden jeweiligen Methylgruppen. Zusätzliche Effekte durch die Zweitsubstitution treten also nicht auf.

Die unterschiedlichen Solvolysegeschwindigkeiten von 68b und 70 zeigen, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Solvolysereaktion wirklich ein Carbeniumion entsteht, dessen Struktur sich direkt vom Ausgangsnonaflat ableitet. Dabei ist das aus 68b entstehende Cyclobutenylkation 100, wie schon aus-

führlich diskutiert, stabiler als das aus 70 entstehende Ion 101 (vgl. S.63 ff.).

Die aus den Nonaflaten 68d, und 68c gebildeten Cyclobutenylkationen 106 sind wie 100 in 2- und 3-Stellung alkylsubstituiert. Die relativen Solvolysegeschwindigkeiten von 68d und 68c sind mit 13 000 bzw. 40 000 jedoch höher als die von 68b. Dies kann nur mit der bei bicyclischen Nonaflaten höheren Ringspannung erklärt werden. Zum einen erhöht zunehmende Ringspannung den p-Charakter der Vierring-σ-Bindungen, was möglicherweise zu einer besseren Wechselwirkung der C-2 - C-3 -σ-Bindung im entstehenden nichtklassischen Cyclobutenylkation mit dem vakanten p-Orbital an C-1 führt. Andererseits besitzt bereits das Nonaflat eine höhere Grundzustandsenergie, wodurch die Abtrennung der Abgangsgruppe erleichtert wird.
Die Ringspannung nimmt von 68d zu 68c deutlich zu. Entsprechend groß ist auch der Unterschied in der Reaktivität dieser beiden Nonaflate.

Auch die relativen Solvolysegeschwindigkeiten der Nonaflate 69b, 69c und 69d sind mit 900, 1 100 und 400 höher, als den addierten Effekten von Alkylsubstituenten in 3- und 4-Stellung der entstehenden Cyclobutenylkationen entsprechen würde. Dies muß ebenfalls auf die Ringspannung zurückzuführen sein.

Überraschend ist dagegen zunächst, daß 69c schneller solvolysiert als 69b, obwohl das Bicyclo [4.2.0]-System insgesamt weniger gespannt ist als das Bicyclo [3.2.0]-System.
Offensichtlich liegen aber bei der für die Solvolysen entscheidenden Vierring-Teilstruktur die Verhältnisse anders.

Für die Einführung einer C-7 - C-8 - Doppelbindung in Bicyclo-[4.2.0]octan muß, wie die errechneten Bildungsenthalpien [78] zeigen, wesentlich mehr Energie (35 kJ/Mol) aufgewendet werden als für die Einführung einer C-6 - C-7 - Doppelbindung in Bicyclo[3.2.0]heptan. (Die durch die Doppelbindung bedingte Verkürzung des C-7 - C-8 - Abstands im Bicyclo[4.2.0]-System erzeugt im Sechsring mehr zusätzliche Spannung als die Verkürzung des C-6 - C-7 - Abstands im Bicyclo[3.2.0]-System im Fünfring.)

Die Energiebilanz bei der Veränderung der Cyclobuten-Teilstruktur von 69c (bei Bildung eines Cyclobutenylkations) kann also durchaus günstiger sein als die bei Veränderung der Cyclobuten-Teilstruktur von 69b. Dies würde die höhere Solvolysegeschwindigkeit von 69c gegenüber 69b erklären. Die Solvolysegeschwindigkeit des weniger gespannten Bicyclo[6.2.0]-Systems 69d ist deutlich niedriger.

Auch der umgewöhnlich hohe Anteil an "Saizew"-Produkt bei der Nonaflat-Synthese aus Bicyclo[4.2.0]octan-7-on (42c, S.30) zeigt, daß eine Doppelbindung in 9-10-Stellung im Bicyclo-[4.2.0]-System besonders ungünstig ist.

6. Zusammenfassung

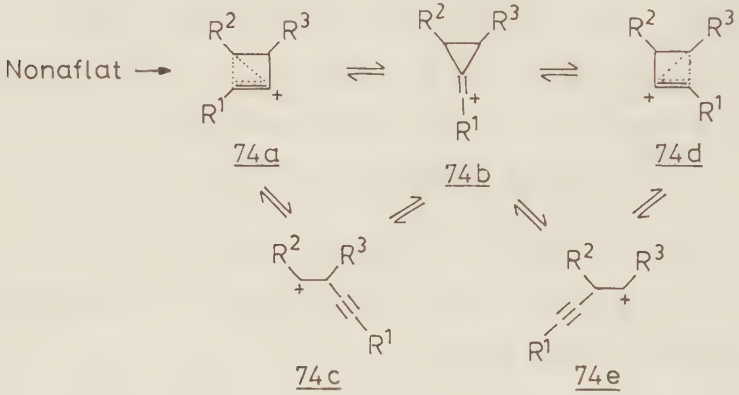
Die substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate 66a und b, 67, 68a-d, 69b-d, 70 sowie 10, 30 und 32 (S.78), deren solvolytisches Verhalten in dieser Arbeit zu untersuchen war, wurden durch Umsetzung von entsprechenden Cyclobutanonen mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (33) unter Einsatz von 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin (65) als Pufferbase synthetisiert.

Zur Darstellung der substituierten Cyclobutanone wurden zwei Verfahren angewendet: Die thermische 2+2-Cycloaddition von halogenierten Ketenen und Olefinen mit anschließender Dehalogenierung sowie die Reaktion von (p-Toluolsulfonyl)-methylisocyanid (51) mit substituierten 1,3-Dibrompropanen, gefolgt von der Hydrolyse der dabei entstehenden Vierringverbindungen.
Die Nonaflate bilden sich aus den Cyclobutanonen in mäßigen, stark schwankenden Ausbeuten. Der Erfolg der Synthese ist besonders kritisch von der Aufarbeitung abhängig. Bei den reaktivsten Nonaflaten werden dabei die Grenzen der üblichen Aufarbeitungsmethoden erreicht.
Die Charakterisierung der Nonaflate erfolgte durch IR-, ^{1}H-NMR- und Massenspektren sowie in einigen Fällen durch Elementaranalyse. Entscheidend für die Strukturzuordnung sind dabei die ^{1}H-NMR-Spektren.

Sämtliche 1-Cyclobutenyl-nonaflate wurden in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie (TFE und TFE/Wasser) solvolysiert. Strukturen und prozentuale Zusammensetzung der Solvolyseprodukte wurden ermittelt; die noch nicht literaturbekannten Solvolyseprodukte wurden durch ^{1}H-NMR- und

Massenspektren (aus GC/MS-Kopplung) identifiziert.
Um die Einflüsse von Substituenten auf die Solvolysegeschwindigkeit der 1-Cyclobutenyl-nonaflate zu untersuchen, wurden in allen Fällen die Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysen in 80% TFE mittels automatischer potentiometrischer Titration gemessen und miteinander verglichen.

Solvolysen von alkyl- oder cycloalkylsubstituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflaten in TFE oder TFE/Wasser verlaufen nach einem S_N1-Mechanismus über die nichtklassischen 1-Cyclobutenylkationen 74a, die zu den Ionen 74b, c, d und e umlagern können.



Die Solvolyseprodukte entstehen durch Reaktion des Lösungsmittels mit einem oder mehreren der Kationen 74.
Die Solvolysegeschwindigkeiten der Nonaflate werden, wie es für S_N1-Reaktionen typisch ist, hauptsächlich von der Stabilität des zunächst entstehenden Kations 74a bestimmt. Sie werden also in hohem Maß von den Substituenten R beeinflußt. Die besondere stabilisierende Wirkung von elektronenschiebenden Substituenten R^1 und R^2 beweist die nichtklassische Struktur von 74a mit positiver Partialladung an den Kohlenstoffatomen 2 und

3. Es spielt lediglich induktive, nicht aber mesomere Stabilisierung eine Rolle. Auch höhere Ringspannung führt zur Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit.

Die relative Stabilität der verschiedenen Carbeniumionen 74 beeinflußt das Umlagerungsverhalten von 74a. In allen Fällen findet man als Solvolyseprodukte vorwiegend Folgeprodukte derjenigen Carbeniumionen 74, die im Vergleich zu den übrigen von den jeweiligen Substituenten R besonders stark stabilisiert werden. Substituenten, die mesomer stabilisierend wirken können, begünstigen dabei besonders Folgeprodukte der Kationen mit dem Substituenten direkt benachbarter positiver Ladung.

Die Konsistenz aller Solvolyseergebnisse mit den allgemein bekannten Effekten der verschiedenen eingesetzten Substituenten spricht dafür, daß für die Produktzusammensetzung der Solvolysen tatsächlich die Lage des Gleichgewichts der reaktiven Zwischenstufen 74 die entscheidende Rolle spielt. Die Umlagerungsgeschwindigkeit der Ionen 74 ist deutlich höher als die Geschwindigkeit der Reaktion zu den Solvolyseprodukten. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß, abgesehen von den diskutierten Ausnahmefällen, alle isomeren Ionen 74 während der Solvolysereaktion tatsächlich auftreten. Folgeprodukte eines bestimmten Kations werden dabei nur gefunden, wenn sein Anteil im Gleichgewicht entsprechend groß ist.

Die Bildung von Folgeprodukten der Kationen 74c(R^2=H) bzw. 74e(R^3=H) ist auch durch einen alternativen Mechanismus, nämlich Angriff des Lösungsmittels auf C-3 des Cyclobutenylkations 74a bzw. 74d unter gleichzeitiger Umlagerung, möglich.

EXPERIMENTELLER TEIL

7. Vorbemerkungen

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.
Die Zusammensetzungen von Lösungsmittelgemischen sind in Volumenprozent angegeben.
Für die analytischen Arbeiten wurden folgende Geräte verwendet:

Analytische Gaschromatographie

Carlo Erba FTV 2150 mit FID, Trägergas N_2;
Duranglas-WCOT-Kapillarsäulen mit Trennphasen Silicon UCC W 982, GE SE 30, GE SE 52 bzw. Carbowax 20 M.
Vorbehandlung und Desaktivierung der Säulen nach modifizierten Literaturverfahren [79], Belegung nach statischer Methode mit 0.2% Trennphase in Chloroform.
Auswertung der Chromatogramme mit Integrator Hewlett-Packard 3385A bzw. 3390A.

Präparative Gaschromatographie

Hewlett-Packard 5722 mit WLD, Trägergas He;
gepackte Stahlsäulen mit 4 mm Innendurchmesser; Trägermaterial Chromosorb PAW 80/100; Trennphasen UCC W 982, OV 17 oder Carbowax 20 M.

^{1}H-NMR-Spektroskopie

Varian EM 360, Bruker WH 90, Bruker HFX 90 und Bruker WM 400 [80].
Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm.
Wenn nicht anders vermerkt, Messung in $CDCl_3$ mit $\delta(CHCl_3)$ = 7.24. Bei Messung in CCl_4 wird auf δ(TMS) = 0 (innerer Standard) bezogen.
Bei den abgebildeten Spektren bezieht sich die Zuordnung der

Signale auf die Numerierung der C-Atome im Formelbild. Mit 1-H werden beispielsweise die Protonen an C-1 bezeichnet.

^{13}C-NMR-Spektroskopie

Bruker WP 80; Messung in $CDCl_3$ mit $\delta(CDCl_3) = 77.0$.

Infrarotspektroskopie

Philips Pye Unicam SP 1000.

Probe als Film zwischen NaCl-Platten; Angabe von ν in cm^{-1}.

Massenspektroskopie

Varian MAT 711 (70 eV).

GC/MS-Kopplung aus Carlo Erba Fractovap 2900 und Varian MAT 1125 mit Datenverarbeitungsgerät. Kapillarsäulen wie oben.

C,H-Analysen

Carlo Erba Elemental Analyzer 1105.

Kinetische Messungen

Metrohm Combi-Titrator 3 D.

Lösungsmittel wurden, wo erforderlich, nach den üblichen Verfahren [81] getrocknet und destilliert. "Petrolether" (P.E.) sind Paraffingemische der angegebenen Siedebereiche. Als "Pentan" wird ein aus P.E. 30-50 aufdestilliertes Gemisch aus Pentan und Isopentan (Siedebereich 28-36°C) bezeichnet.

Die im experimentellen Teil nicht gesondert erwähnten Ausgangsverbindungen wurden von den Firmen EGA, Merck oder Fluka bezogen.
Nonafluorbutansulfonylfluorid wurde als Hochschullieferung von der Firma Bayer AG Leverkusen erhalten.

Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Cyclopropylmethylketon [82], 2-Chlorpropionylchlorid [83], (p-Toluolsulfonyl)-methylisocyanid (51) [84], Tosylhydrazid [85], Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (33) [7] und 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin (65) [86].

8. Synthesen der substituierten Cyclobutanone

8.1. 3-Cyclopropylcyclobutanon (37)

8.1.1. Cyclopropylmethyltosylhydrazon [32,34]

In einem 1 l-Rundkolben mit Rückflußkühler werden 93 g (0.5 mol) Tosylhydrazid mit 150 ml Ethanol auf 70°C erwärmt. Das Tosylhydrazid wird dabei nicht vollständig gelöst. Nun gibt man 42 g (0.5 mol) Cyclopropylmethylketon zu. Die Reaktion setzt sofort ein, und es entsteht eine schwachgelbe Lösung, die noch 1 h unter geringem Rückfluß erwärmt wird. Man läßt unter Rühren erkalten und dann im Kühlschrank auskristallisieren. Das weiße Tosylhydrazon wird abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zers.P. 123°C Ausbeute: 113 g = 90%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.5-1.1 (m, 4H, Dreiring-CH_2)
1.3-2.0 (m, 1H, Dreiring-CH)
1.65 (s, 3H, CH_3)
2.45 (s, 3H, CH_3 am Aromat)
7.6 (AA'BB', 4H, Aromat)

8.1.2. Vinylcyclopropan (38) [32,34]

Ein 1 l-Dreihalskolben wird mit N_2-Einleitungsrohr, mechanischem Rührer und einer kurzen Vigreuxkolonne mit absteigendem Kühler versehen. Die Vorlage wird mit Methanol/Trockeneis gekühlt, daran anschließend folgt eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Kühlfalle, dann ein Blasenzähler. In 550 ml Dekalin werden 37.8 g (0.15 mol) Cyclopropylmethyltosylhydrazon mit 24 g (1 mol) Natriumhydrid (entspricht 40 g NaH mit 40% Paraffinanteil) unter Stickstoff langsam auf 190°C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Gasentwicklung sollte dabei 3-4 Blasen/s nicht überschreiten. Gegen Ende der Umsetzung wird ein N_2-Strom durch die Apparatur geleitet, um sämtliches Produkt in die Vorlagen zu treiben. Das in den Kühlfallen vorliegende Vinylcyclopropan enthält als Nebenprodukt noch etwas Toluol und wird deshalb an einer kurzen Vigreuxkolonne unter Kühlung der Vorlage redestilliert.

Sdp. 40°C Ausbeute: 9 g = 88%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.1-0.8 (m, 4H, Dreiring-CH_2)
1.05-1.6 (m, 1H, Dreiring-CH)
4.55-5.6 (m, 3H, Vinylprotonen)

8.1.3. 3-Cyclopropylcyclobutanon (37)

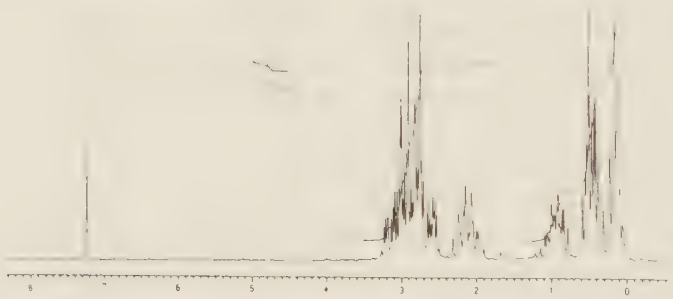
Zu einer Lösung von 8.5 g (0.125 mol) Vinylcyclopropan (38) und 55.3 g (0.375 mol) Dichloracetylchlorid in 500 ml trockenem Pentan tropft man unter intensivem Rühren langsam 25.3 g (0.25 mol) Triethylamin in 100 ml Pentan. Dann wird 24 h unter Rückfluß erhitzt (Kühlertemperatur -20°C), in Eiswasser gegossen, extrahiert, mit konz. $NaHCO_3$-Lösung und konz. NaCl-Lösung ge-

waschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Man nimmt das Rohprodukt (34 g) in 50 ml Essigsäure auf und tropft diese Mischung im Verlauf von 2 h zu einer heftig gerührten Suspension von 50 g Zink in 130 ml Essigsäure. Anschließend wird 4 h bei 65°C und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Man saugt ab, versetzt das Filtrat mit ca. 300 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Ether. Die vereinigten Extrakte werden mit konz. $NaHCO_3$-Lösung bis zur Neutralität, dann mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Einengen wird an einer kleinen Spaltrohrkolonne destilliert.

Sdp. 81°C/5050 Pa (38 Torr) Ausbeute: 4.9 g = 36%

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.7): 0.05-0.65 (m, 4H, 6-H und 7-H)
0.75-1.15 (m, 1H, 5-H)
1.95-2.35 (m, 1H, 3-H)
2.50-3.25 (m, 4H, 1-H und 4-H)

Abbildung 7: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Cyclopropylcyclobutanon (37)



^{13}C-NMR (20.1 MHz): 2.6 (t), 15.0 (d), 26.6 (d), 51.0 (t), 207.1 (s).

IR: 3080, 3000, 2930, 1788 (C=O).

MS: m/e = 110 (1%,M^+), 87(14), 82(11), 68(100), 67(100), 53(50), 42(100).

$C_7H_{10}O$ (110.2): Ber. C 76.33 H 9.15
Gef. C 76.17 H 8.96

8.2. 2,3-Dimethylcyclobutanon (42a) [36]

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Intensivkühler (-20°C), Tropftrichter und Magnetrührer werden 1.5 l Pentan und 110,5 g (0.75 mol) Dichloracetylchlorid im Eisbad auf 0°C gekühlt. Dann werden aus einer Druckflasche 21 g (0.5 mol) cis-2-Buten einkondensiert. Im Verlauf von 6 h tropft man unter intensivem Rühren 50.6 g (0.5 mol) Triethylamin in 250 ml Pentan zu; anschließend wird noch 40 h bei 0°C gerührt. Man gießt in Eiswasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert noch zweimal mit Pentan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit konz. $NaHCO_3$-Lösung und konz. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und vakuumdestilliert. Man erhält 40 g eines Gemischs, das nach ^{1}H-NMR aus 60% 2,2-Dichlor-3,4-dimethylcyclobutanon (44a) und 40% Dichloressigsäuretrichlorvinylester (40) besteht. (Ausbeute an Cycloaddukt ca. 24%).

^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4; 44a im Gemisch mit 40):
1.15 (d, 6H, Methylgruppen)
3.1 (dq, 1H, Vierring-H)
3.8 (dq, 1H, Vierring-H)
6.15 (Proton in 40)

Das Gemisch von 44a und 40 wird in 40 ml Essigsäure aufgenommen und langsam bei Raumtemperatur zu einer heftig gerührten Suspension von 40 g Zn in 160 ml Essigsäure getropft. Nach Rühren über Nacht wird abgesaugt, einmal mit Pentan gewaschen, mit 200 ml Wasser versetzt und fünfmal mit Pentan extrahiert. Nach Waschen mit H_2O, $NaHCO_3$-Lösung und NaCl-Lösung wird das

Pentan abdestilliert und der Rückstand verlustreich an einer kleinen Spaltrohrkolonne fraktioniert. Man erhält 3.6 g einer reinen Fraktion 2,3-Dimethylcyclobutanon (42a).

Ausbeute: ca. 31%

^{1}H-NMR (60 MHz): 0.95 und 1.02 (2d, 6H, Methylgruppen)
2.15-3.55 (m, 4H, Vierring-H)

IR: 2965, 2930, 2870, 1775 (C=O).

8.3. Bicyclische Cyclobutanone

Die bicyclischen Ketone 42b und 42c wurden in Abwandlung der Vorschriften von G h o s e z und Mitarbeitern [26b] entsprechend den Erfahrungen bei der Synthese von 37 (vgl. Kap.3.2.1.1.) dargestellt. Die Ausbeuten konnten dabei verbessert werden.

8.3.1. 8,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octan-7-on (44c)

Zu einer heftig gerührten Mischung von 61.2 g (0.41 mol) Dichloracetylchlorid und 410 ml Cyclohexen tropft man bei 80°C langsam ein Gemisch von 31.4 g (0.31 mol) Triethylamin und 210 ml Cyclohexen. Anschließend wird noch 2 h bei 80°C gerührt, dann auf Eiswasser gegossen, abgetrennt und mit P.E. 60-90 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, konz. $NaHCO_3$-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Dann wird an einer kurzen Vigreuxkolonne vakuumdestilliert.

Sdp. 70-75°C/2.7 Pa (0.02 Torr) Ausbeute: 42.8g = 72%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.9-2.4 (m, 8H, Sechsring-CH_2)
2.6-3.2 und 3.6-4.2 (2m, 2H, Brückenkopf-H)

8.3.2. Bicyclo[4.2.0]octan-7-on (42c)

Zu einer Suspension von 80 g Zink in 150 ml Essigsäure tropft man unter heftigem Rühren so langsam eine Lösung von 32.8 g (0.17 mol) 8,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octan-7-on (44c) in 75 ml Essigsäure, daß die Innentemperatur 50°C nicht überschreitet. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Zink wird abgesaugt und sorgfältig mit P.E. 60-90 gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt und mehrfach mit P.E. extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden mit Wasser, konz. $NaHCO_3$-Lösung bis zur Neutralität und konz. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird an einer kurzen Vigreuxkolonne vakuumdestilliert.

Sdp. 58°C/1.3 Pa (0.01 Torr) Ausbeute 14.2 g = 67%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.8-2.6 (m, 10 H)
2.9-3.6 (m, 2H)

IR: 2930, 2855, 1800 (C=O), 1488.

8.3.3. Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (42b)

Zu einer siedenden Lösung von 50 ml Cyclopenten und 55.3 g (0.375 mol) Dichloracetylchlorid in 500 ml trockenem Pentan tropft man unter Rühren 25.3 g (0.25 mol) Triethylamin in 100 ml Pentan. Anschließend wird noch 16 h unter Rückfluß erhitzt und,wie in Kap.8.1.3. beschrieben, aufgearbeitet. Das nach einer Grobdestillation im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird entsprechend Vorschrift 8.2. dehalogeniert. Destillation im Vakuum liefert reines Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (42b).

Sdp. 59°C/1700 Pa (13 Torr) Gesamtausbeute: 4.6 g = 17%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4) [87]: 1.4-2.1 (m, 6H)
2.6-3.6 (m, 4H)

IR: 2950, 2860, 1780 (C=O).

8.4. 2,3,4-Trimethylcyclobutanon (46)

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Intensivkühler (-20°C), Tropftrichter und Magnetrührer werden 500 ml Pentan und 47.6 g (0.375 mol) 2-Chlorpropionylchlorid auf 0°C gekühlt. Nach Einkondensieren von 21 g (0.5 mol) cis-2-Buten (43a) werden im Verlauf von 4 h unter intensivem Rühren 25.3 g (0.25 mol) Triethylamin in 100 ml Pentan zugetropft; dann wird noch 24 h bei 0°C gerührt. Die Aufarbeitung entsprechend Vorschrift 8.1.3. liefert 39 g eines gelben Öls, das, wie in Vorschrift 8.2. beschrieben, mit 40 g Zn in 200 ml Essigsäure reduziert wird. Die Destillation des dabei erhaltenen Rohprodukts an einer kleinen Spaltrohrkolonne liefert ein Gemisch von 2,cis-3,cis-4-Trimethylcyclobutanon (46a) und 2,cis-3,trans-4-Trimethylcyclobutanon (46b).

Sdp. 38-50°C/1330 Pa(10 Torr) Ausbeute: 1.35 g = 5%

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Isomeren durch präparative Gaschromatographie getrennt.

46a: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz): 1.86 (d, 3H, CH_3 an C-3)
1.95 (d, 6H, CH_3 an C-2 und C-4)
2.35-2.85 (m, 1H, 3-H)
3.15-3.6 (m, 2H, 2-H und 4-H)

IR: 2970, 2930, 2870, 1775 (C=O), 1450.

GC/MS: m/e = 112 (57%,M^+), 57(71), 56(100), 41(100).

46b: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz): 1.0-1.25 (3d, 9H, Methylgruppen)
2.1 (mc, 1H, Vierring-H)
2.75(mc, 1H, Vierring-H)
3.29 (m, 1H, Vierring-H)

GC/MS: m/e = 112 (36%,M^+), 57(67), 56(100), 41(100).

8.5. Cyclobutanon (49), 2-Methylcyclobutanon (53) und 3-Methylcyclobutanon (54)

49, 53 und 54 wurden nach der Vorschrift von van Leusen [27] aus (p-Toluolsulfonyl)-methylisocyanid (51) und den entsprechend substituierten 1,3-Dibrompropanen synthetisiert. Im Fall von 54 wurde statt 1,3-Dibrom-2-methylpropan 1-Brom-3-chlor-2-methylpropan verwendet.

49: ^{1}H-NMR (60 MHz): 1.6-2.3 (m, 2H, 3-H)
2.8-3.2 (m als Pseudotriplett, 4H, 2-H und 4-H)

53: ^{1}H-NMR (60 MHz): 1.0 (d, 3H, CH_3)
1.2-2.4 und 2.6-3.4 (m, 5H, Vierring)

54: ^{1}H-NMR (90 MHz): 1.35 (d, 3H, CH_3)
2.3-2.8 und 3.0-3.8 (m, 5H, Vierring)

8.6. 2-Cyclopropylcyclobutanon (55a)

8.6.1. 3-Cyclopropyl-3-oxo-propionsäureethylester (57) [41]

In einem 1 l-Dreihalskolben mit wirksamem mechanischen Rührer, Intensivkühler und N_2-Anschluß werden 40 g NaH (55-60% in Paraffin, ca. 1 mol) durch dreimaliges Waschen mit trockenem Pentan vom Paraffin befreit. Dazu gibt man 300 ml trockenen Ether und 173 g (1.5 mol) Diethylcarbonat. Von einer Mischung aus 16.8 g (0.2 mol) Cyclopropylmethylketon, 50 ml trockenem Ether und 0.5 ml abs. Ethanol gibt man einen kleinen Teil zu und wartet, bis die Reaktion anspringt. Dann wird der Rest dieser Mischung so schnell zugetropft, daß die H_2-Entwicklung nicht zu heftig wird. Nach Rühren über Nacht wird solange vorsichtig Wasser zugetropft, bis die Viskosität der Reaktions-

mischung deutlich abnimmt. Man gießt auf ein Gemisch von 500 ml H_2O und 60 ml Essigsäure (CO_2-Entwicklung), trennt die organische Phase ab und extrahiert noch zweimal mit Ether. Die Extrakte werden mit konz. $NaHCO_3$- und NaCl-Lösung gewaschen und eingeengt. Dann wird an einer kurzen Vigreuxkolonne destilliert.

Sdp. 98°C/1330 Pa (10 Torr) Ausbeute: 25 g = 80%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.75-1.2 (m, 4H, Dreiring-CH_2)
1.3 (t, 3H, Ethyl-CH_3)
1.8-2.35 (m, 1H, Dreiring-CH)
3.4 (s, 2H, 2-H)
4.15 (q, 2H, Ethyl-CH_2)

8.6.2. 1-Cyclopropyl-1,3-propandiol (58a)

Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 20 g (0.53 mol) $LiAlH_4$ in 1 l abs. Ether tropft man im Verlauf von 2 h 31.2 g (0.2 mol) 3-Cyclopropyl-3-oxo-propionsäureethylester (57) in 100 ml abs. Ether. Nach Rühren über Nacht werden nacheinander 20 ml H_2O, 20 ml 15% NaOH und 60 ml H_2O zugetropft. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, in abs. Ether aufgenommen und erneut abgesaugt. Die vereinigten Filtrate werden eingeengt und an einer kurzen Vigreuxkolonne destilliert.

Sdp. 85°C/53 Pa (0.4 Torr) Ausbeute: 14.4 g = 62%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4/d_6-DMSO): 0.1-0.6 (m, 4H, Cyclopropyl-CH_2)
0.6-1.05 (m, 1H, Cyclopropyl-CH)
1.45-1.9 (m, 2H, 2-H)
2.8-3.3 (m, 1H, 1-H)
3.45-3.8 (m, 2H, 3-H)
4.1 und 4.2 (2d, 2H, OH)

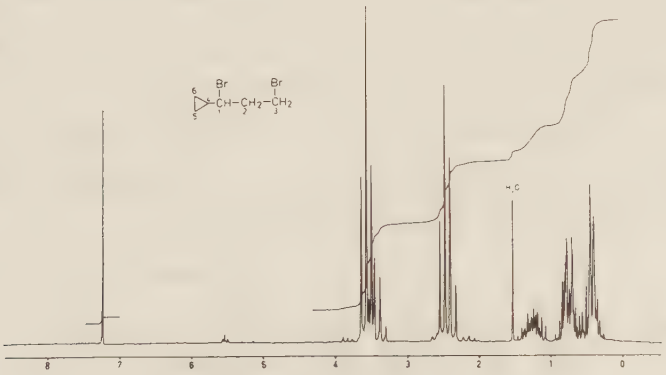
8.6.3. 1-Cyclopropyl-1,3-dibrompropan (56a)

Zu einer Suspension von 63 g (255 mmol) Triphenylphosphan in 250 ml trockenem Acetonitril tropft man unter Rühren und Eiskühlung 39.7 g (248 mmol) Brom. Die Innentemperatur soll dabei 5°C nicht überschreiten. Nach Entfernen des Eisbades werden im Verlauf von 20 Min. 14.4 g (124 mmol) 1-Cyclopropyl-1,3-propandiol (58a) in 50 ml Acetonitril zugetropft. Man rührt noch ca. 10 Min. und destilliert dann den größten Teil des Acetonitrils am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, abgesaugt und noch dreimal sorgfältig mit Pentan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingeengt und an einer kurzen Vigreuxkolonne destilliert.

Sdp. 48°C/100 Pa (0.75 Torr) Ausbeute: 26 g = 86%

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.8): 0.3-0.88 (m, 4H, 5-H und 6-H)
1.08-1.42 (m, 1H, 4-H)
2.33-2.54 (m, 2H, 2-H)
3.29-3.60 (m, 1H, 1-H)
3.56 (t, 2H, 3-H)

Abbildung 8: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 1-Cyclopropyl-1,3-dibrompropan (56a)



^{13}C-NMR (20.1 MHz): 6.8 (t), 9.0 (t), 19.9 (d), 31.2 (t, C-3)
41.9 (t, C-2), 60.3 (d, C-1).

IR: 3090, 3015, 2980, 2920.

8.6.4. 2-Cyclopropyl-1-isocyano-1-tosylcyclobutan (60a)

In einem 1 l-Dreihalskolben werden 10.6 g NaH (55-60% in Paraffin, ca. 0.24 mol) unter N_2 mit trockenem Pentan vom Paraffin befreit. Der Kolben wird mit Magnetrührer, Rückflußkühler mit Blasenzähler und Tropftrichter versehen, das NaH wird in einer Mischung aus 200 ml abs. DMSO und 70 ml abs. Ether suspendiert. Eine Lösung von 17.2 g (88 mmol) (p-Toluolsulfonyl)-methylisocyanid (51) und 24.1 g (105 mmol) 1-Cyclopropyl-1,3-dibrompropan (60a) in 50 ml DMSO und 25 ml Ether wird im Verlauf einer Stunde zugetropft. Man rührt noch 45 Min. und tropft dann vorsichtig 60 ml H_2O zu. Die dabei ausfallende Hauptmenge des Produkts wird abgesaugt und mehrmals mit Ether gewaschen; das Filtrat wird 4 mal mit jeweils 100 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden mit dem zum Waschen des Niederschlags verwendeten Ether vereinigt, dreimal mit konz. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Einengen erhaltene Rückstand wird mit der Hauptmenge des Produkts vereinigt, 5 Min. mit einer Mischung aus 50 ml Ether und 50 ml Pentan gerührt und dann auf -20°C abgekühlt. Das so erhaltene Rohprodukt wird abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Ausbeute: 20 g = 83%

^{1}H-NMR (90 MHz): -0.2-0.65 (m, 4H, Dreiring-CH_2)
0.7-1,1 (m, 1H, Dreiring-CH)
1.8-2.9 (m, 6H, Vierring)
2.46 (s, 3H, Tosyl-CH_3)
7.60 (AA'BB', 4H, Aromat)

8.6.5. 2-Cyclopropylcyclobutanon (55a)

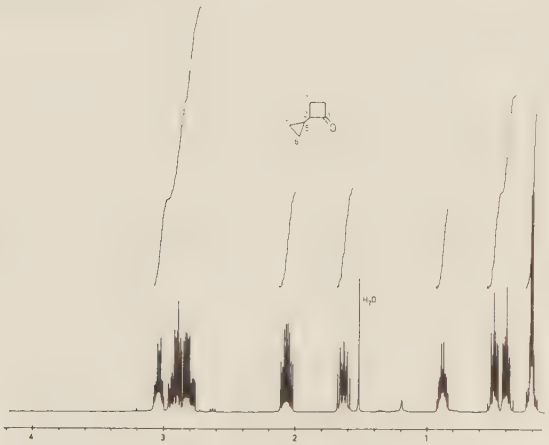
15 g (55 mmol) 2-Cyclopropyl-1-isocyano-1-tosylcyclobutan (60a) werden in 60 ml Sulfolan suspendiert. Dazu gibt man eine Mischung aus 3 ml Wasser und 3 ml konz. H_2SO_4. Man rührt 10 Min., neutralisiert mit konz. $NaHCO_3$-Lösung und extrahiert mehrfach mit Pentan. Die vereinigten Extrakte werden über $MgSO_4$ getrocknet, das Pentan wird abdestilliert und das Produkt aus dem Rückstand bei 13 Pa (0.1 Torr) in eine Kühlfalle kondensiert.

Ausbeute: 1.8 g = 30%

Versuche, die Ausbeute durch Anwendung der in Kap. 8.7.5. beschriebenen Arbeitsvorschrift zu verbessern, sind noch im Gang.

^{1}H-NMR (400 MHz; Abb.9): 0.21, 0.41 und 0.48 (3m, 2+1+1H, 6-H und 7-H)
0.88 (mc, 1H, 5-H)
1.64 (mç, 1H)
2.06 (mc, 1H)
2.77-2.97 (m, 1+1H)
3.04 (mc, 1H)

Abbildung 9: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Cyclopropylcyclobutanon (55a)



2-Cyclopropylcyclobutanon (55a) wurde bereits auf anderem Weg synthetisiert (vgl. Kap.3.2.2.2.) [15,23,62]. Weitere spektroskopische Daten finden sich in Lit.[15].

8.7. 3-Isopropylcyclobutanon (55b)

8.7.1. Isopropylmalonsäurediethylester (59) [88]

Zu einer aus 5.4 g (235 mmol) Natrium und 140 ml abs. Ethanol hergestellten Natriumethanolatlösung gibt man 38.7 g (242 mmol) Malonester und tropft dann 40 g (235 mmol) Isopropyliodid zu. Es wird noch 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, dann destilliert man den größten Teil des Ethanols ab und versetzt mit Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, eingeengt und destilliert.

Sdp. 103°C/ 1600 Pa (12 Torr) Ausbeute: 44 g = 92%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.05 (d, 6H, CH_3)
1.3 (t, 6H, Ethyl-CH_3)
2.05-2.7 (m, 1H, Isopropyl-CH)
3.05 (d, 1H, 2-H)
4.15 (q, 4H, Ethyl-CH_2)

8.7.2. 2-Isopropyl-1,3-propandiol (58b) [44]

58b wurde durch Reduktion von Isopropylmalonsäurediethylester (59) analog Vorschrift 8.6.2. dargestellt.

Ausbeute: 73%

^{1}H-NMR (60 MHz): 0.75 (d, 6H, CH_3)
1.1-1.9 (m, 2H, 2 CH)
3.4-3.8 (m, 4H, CH_2)
4.1 (s br., 2H, OH)

8.7.3. 2-Isopropyl-1,3-dibrompropan (56b) [44]

56b wurde aus 2-Isopropyl-1,3-propandiol (58b) analog Vorschrift 8.6.3. dargestellt.

Sdp. 47-56°C/133 Pa (1 Torr) Ausbeute: 71%

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.1 (d, 6H, CH_3)
1.5-2.2 (m, 2H, 2 CH)
3.3-4.0 (m, 4H, CH_2)

8.7.4. 1-Isocyano-3-isopropyl-1-tosylcyclobutan (60b)

60b kann analog der Vorschrift von van Leusen [27] dargestellt werden (vgl. Vorschrift 8.6.4.):
In einem 1 l-Dreihalskolben werden 12.7 g NaH (55-60% in Paraffin, ca. 0.29 mol) unter N_2 mit trockenem Pentan vom Paraffin befreit. Der Kolben wird mit Magnetrührer, Rückflußkühler mit Blasenzähler und Tropftrichter versehen, das NaH wird in einer Mischung aus 250 ml abs. DMSO und 90 ml abs. Ether suspendiert. Eine Lösung von 20.8 g (106 mmol) (p-Toluolsulfonyl)-methylisocyanid (51) und 31 g (127 mmol) 2-Isopropyl-1,3-dibrompropan (56b) in 60 ml DMSO und 30 ml Ether wird im Verlauf von 45 Min. zugetropft, wobei die Mischung zu sieden beginnt. Man rührt noch eine Stunde und tropft dann vorsichtig 75 ml Wasser zu. Die Mischung wird mit Ether extrahiert (2 x 125 ml, 1 x 75 ml, 1 x 50 ml), die vereinigten Extrakte werden mit konz. NaCl-Lösung gewaschen (3 x 50 ml) und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Einengen erhaltene Rückstand wird 10 Min. mit 50 ml Ether gerührt, dann werden 50 ml Pentan zugegeben. Nach Kühlen über Nacht auf -20°C wird das so erhaltene Rohprodukt abgesaugt und ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Ausbeute: 11 g = ca. 38%

^{1}H-NMR (60 MHz): 0.81 (d, 6H, Methylgruppen)
1.4-1.8 (m, 1H, Isopropyl-CH)
2.05-3.15 (m, 5H, Vierring)
2.44 (s, 3H, Tosyl-CH_3)
7.32-7.90 (m, 4H, Aromat)

8.7.5. 3-Isopropylcyclobutanon (55b)

Die Synthese von 55b erfolgt analog der modifizierten Vorschrift von van Leusen [27]:
An einen 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Innenthermometer und N_2-Einleitungsmöglichkeit über einen Schliffhahn wird ein waagrechtes, mit wasserfreiem K_2CO_3 gefülltes Glasrohr angeschlossen. Auf dieses Rohr folgt eine Kühlfalle, die über einen Schliffhahn mit einer wirksamen Ölpumpe verbunden ist. Im Kolben werden 11.1 g (40 mmol) 1-Isocyano-3-isopropyl-1-tosylcyclobutan (60b) in 40 ml Sulfolan bei 50°C gelöst. Die gesamte Apparatur wird 15 Min. bei 50°C evakuiert, dann von der Ölpumpe getrennt und mit N_2 gefüllt. Die Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff, der Dreihalskolben mit einem Wasserbad gekühlt. Sobald die Innentemperatur auf 25°C gefallen ist, gibt man auf einmal eine Mischung aus 2.16 ml (120 mmol) H_2O und 2.14 ml (40 mmol) konz. H_2SO_4 zu der kräftig gerührten Lösung. Die Temperatur steigt dabei auf 60°C.
Das Kühlbad wird entfernt, der Stickstoffhahn geschlossen und der Hahn zur Ölpumpe vorsichtig geöffnet. Im Verlauf einer Stunde wird auf 120°C erhitzt, während das 3-Isopropylcyclobutanon (55b) bei 0.1-1 Pa (10^{-3}-10^{-2} Torr) abgezogen und in der Kühlfalle aufgefangen wird. Die Umsetzung ist nach weiteren 2 h bei 120°C beendet. Spuren von Wasser werden aus dem Produkt durch Trocknen über Molekularsieb 4 Å entfernt.

Ausbeute: 3.4 g = 75%

^{1}H-NMR (90 MHz): 1.10 (d, 6H, Isopropyl-CH_3)
1.53-1.90 (m, 1H, Isopropyl-CH)
1.92-2.42 (m, 1H, Vierring-CH)
2.65-3.40 (m, 4H, Vierring-CH_2)

3-Isopropylcyclobutanon (55b) wurde bereits auf anderem Weg synthetisiert (vgl. Kap.3.2.2.2.) [47]. Weitere spektroskopische Daten finden sich in Lit.[47].

8.8. 2,4-Dimethylcyclobutanon (55c)

8.8.1. 2,4-Dibrompentan (56c) [45]

Die Synthese von 56c erfolgt analog Vorschrift 8.6.3. aus 20.8 g (0.2 mol) 2,4-Pentandiol (58c).

Sdp. 70°C/2260 Pa (17 Torr) Ausbeute: 28.5 g = 62%

8.8.2. 1-Isocyano-2,4-dimethyl-1-tosylcyclobutan (60c)

Die Synthese von 60c wurde analog Vorschrift 8.7.4. mit 7.2 g NaH (55-60% in Paraffin, ca. 180 mmol), 11.6 g (59 mmol) (p-Toluolsulfonyl)-methylisocyanid (51) und 16.3 g (71 mmol) 2,4-Dibrompentan (56c) durchgeführt.

Ausbeute an Rohprodukt: 3.5 g = ca. 22%

^{1}H-NMR (90 MHz): 0.94 (d, 6H, CH_3)
1.2-1.6, 1.7-2.4 und 2.8-3.5 (3m, 1+1+2 H, Vierring)
2.45 (s, 3H, Tosyl-CH_3)
7.32-7.90 (m, 4H, Aromat)

8.8.3. 2,4-Dimethylcyclobutanon (55c) [48]

55c wurde analog Vorschrift 8.7.5. aus 3.4 g (13 mmol) 1-Isocyano-2,4-dimethyl-1-tosylcyclobutan (60c) synthetisiert.

Ausbeute: 1.1 g = 87%

^{1}H-NMR (400 MHz; cis/trans-Gemisch 3:1):

cis: 1.12 (d, 6H, CH_3)
1.12 (m, 1H, 3-H)
2.45 (m als Pseudoquartett, 1H, 3-H)
ca. 3.1 (m, 2H, 2-H und 4-H)

trans: 1.18 (d, 6H, CH_3)
1.80 (m als Pseudotriplett, 2H, 3-H)
ca. 3.2 (m, 2H, 2-H und 4-H)

9. Synthesen der substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 6 g (29.2 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin (65) in 80-90 ml trockenem Methylenchlorid gibt man bei Raumtemperatur mit einer Spritze 13.3 g (22.8 mmol) Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (33) und nach 5 Min. ebenso 20 mmol des betreffenden substituierten Cyclobutanons. Der Rundkolben bleibt während der Reaktion durch ein Septum verschlossen; das Fortschreiten der Reaktion kann gaschromatographisch verfolgt werden. Die Reaktionsdauer beträgt 2-7 d; die zunächst farblose Mischung färbt sich durch teilweise Polymerisation nach und nach dunkler.
Wenn gaschromatographisch keine Produktzunahme mehr festzustellen ist, wird das Methylenchlorid im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit trockenem Pentan versetzt. Das darin unlösliche Pyridinium-nonaflat wird über eine Glasfritte abgesaugt und mit wenig Pentan gewaschen. Das Filtrat

wird eingeengt und mit Pentan als Fließmittel über eine gekühlte kurze Kieselgelsäule chromatographiert, wobei man das Nonaflat mit kurzer Retentionszeit erhält. (Die dünnschichtchromatographische Detektion der Nonaflate erfolgt durch die bei Erhitzen der DC-Platte auf 120°C auftretende Schwarzfärbung.) Nach Abziehen des Fließmittels wird bei 10^{-2}-1 Pa (10^{-4}-10^{-2} Torr) in eine Kühlfalle kondensiert. Bei den schwerflüchtigen Nonaflaten ist dabei vorsichtiges Erhitzen mit einem regulierbaren Heißluftföhn erforderlich. Zu starke thermische Belastung führt zu Zersetzung.
Die genauen experimentellen Bedingungen für die Synthesen der verschiedenen 1-Cyclobutenyl-nonaflate sind zusammen mit den spektroskopischen Daten im folgenden angegeben. Bei allen Nonaflaten handelt es sich um farblose Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch.

9.1. 1-Cyclobutenyl-nonaflat (49) [10]

Reaktionszeit: 3 d; Temperatur der Kieselgelsäule: 10°C.

Ausbeute: 0.8 g = 11.5%

9.2. 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32) [15]

Reaktionszeit: 3d; Säulentemperatur: 10°C.

Ausbeute (halber Ansatz): 0.8 g = 22%

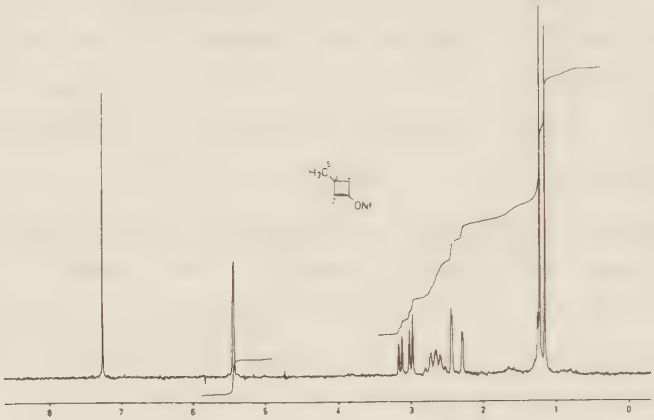
^{1}H-NMR (90 MHz, Abb.10): 1.17 (d, 3H, 5-H)
2.35 (dd, 1H, 4-H)
2.51-2.78 (m, 1H, 3-H)
3.04 (dd, 1H, 4-H)
5.43 (s br., 1H, 2-H)

IR: 2950, 2930, 2870, 1630 (C=C), 1425, 1360, 1250, 1215, 1150, 930.

MS: m/e = 366 (14%,M^+), 219 (6%,$C_4F_9^+$), 131(20), 83 (69%,$C_5H_7O^+$), 69(92), 67 (83%,$C_5H_7^+$), 66(81), 55(100).

$C_9H_7F_9O_3S$ (366.2): Ber. C 29.52 H 1.93
Gef. C 29.70 H 2.13

Abbildung 10: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32)



9.3. 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a)

Reaktionszeit: 3 d; Säulentemperatur: 10°C.

Ausbeute: 1.24 g = 16%

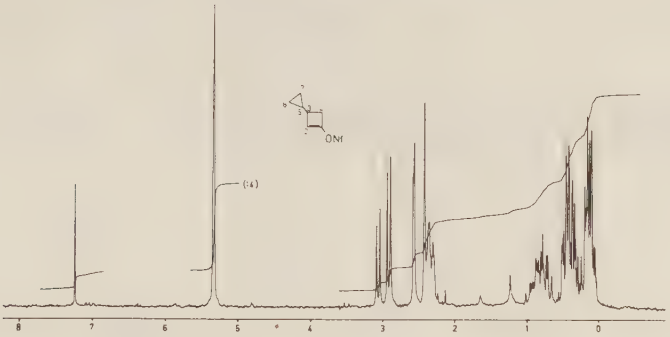
^{1}H-NMR (90 MHz, Abb.11): 0.05-0.53 (m, 4H, 6-H und 7-H)
0.67-0.97 (m, 1H, 5-H)
2.31-2.58 (m, 2H, 3-H und 4-H)
3.00 (dd, 1H, 4-H)
5.34 (s br., 1H, 2-H)

IR: 3090, 3020, 2940, 1635 (C=C), 1435, 1360, 1250, 1215, 1150, 1040, 930.

MS: m/e = 392 (1%,M^+), 219(10), 109(85), 91 (59%,$C_7H_7^+$), 81(100), 69 (49%,CF_3^+), 53(38).

$C_{11}H_9F_9O_3S$ (392.2): Ber. C 33.68 H 2.31
Gef. C 33.71 H 2.51

Abbildung 11: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a)



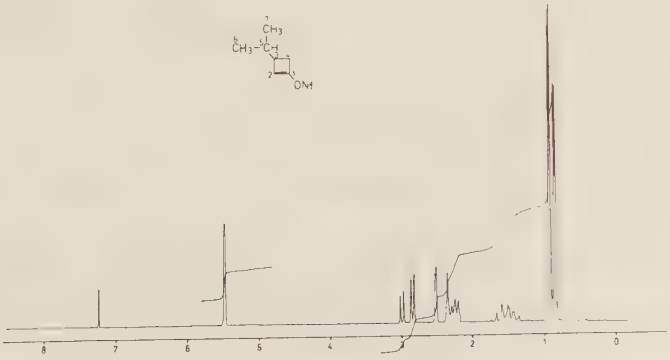
9.4. 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b)

Reaktionszeit: 3 d; Säulentemperatur: 10°C.

Ausbeute: 3.2 g = 40%

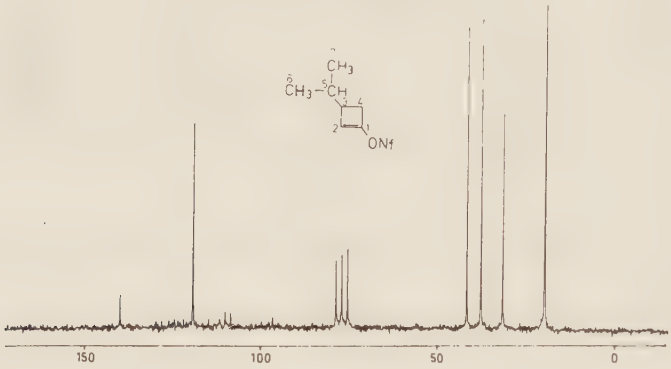
^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.12): 0.90 und 0.92 (2d, 6H, 6-H und 7-H)
1.37-1.68 (m, 1H, 5-H)
2.22-2.54 (m, 2H, 3-H und 4-H)
2.93 (dd, 1H, 4-H)
5.47 (s br., 1H, 2-H)

Abbildung 12: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b)



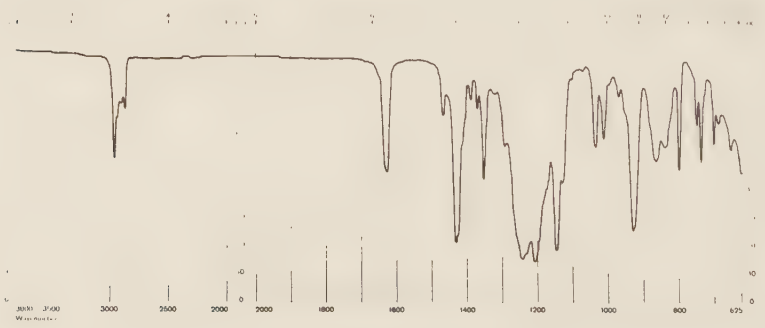
^{13}C-NMR (20.1 MHz; Abb.13): 19.8 (C-6 und C-7)
31.5 (C-5)
37.8 und 41.8 (C-3 und C-4)
119.2 (C-2)
139.9 (C-1)

Abbildung 13: 20.1 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum von 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b)



IR (Abb.14): 3060, 3040, 2900, 2870, 1625, 1430, 1350, 1245 1205, 1145, 1035, 1010, 925.

Abbildung 14: IR-Spektrum (Film) von 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b) als typisches Beispiel für die IR-Spektren der 1-Cyclobutenyl-nonaflate



MS: m/e = 394 (6%,M^+), 351(3), 315(3), 287(10), 219(10), 131(14), 111(14), 95(21), 94(35), 79(100), 68(50), 68(85), 67(3), 55(42).

$C_{11}H_{11}F_9O_3S$ (394.2): Ber. C 33.51 H 2.81
Gef. C 33.38 H 2.85

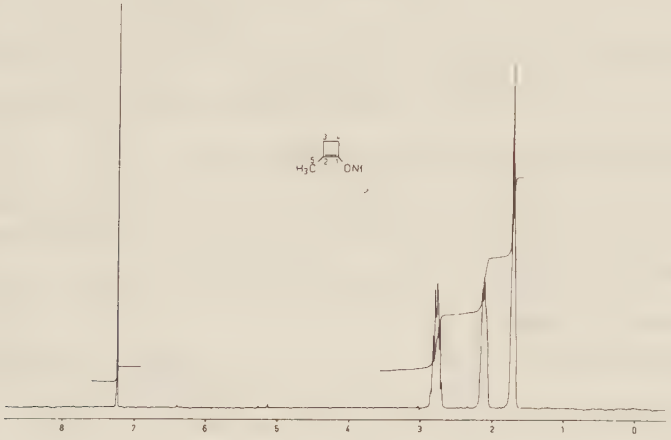
9.5. 2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (30) [15]

Reaktionszeit: 2 d; Säulentemperatur: 10°C.

Ausbeute (halber Ansatz): 1.83 g = 50%

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.15): 1.68-1.76 (m, 3H, 5-H)
2.09-2.17 (m, 2H, 3-H)
2.72-2.87 (m, 2H, 4-H)

Abbildung 15: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (30)

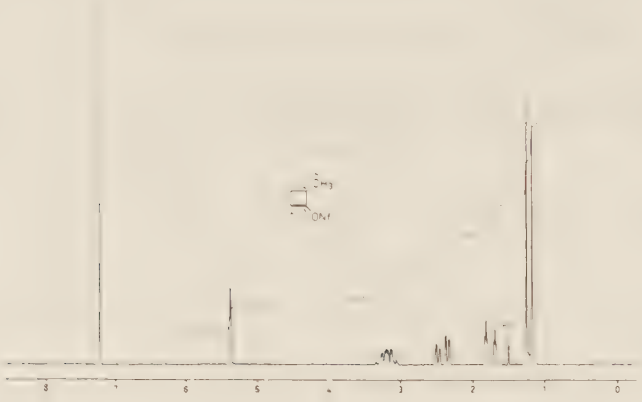


9.6. 4-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (67)

20 mg 67 wurden durch präparative Gaschromatographie aus einer bei der Synthese von 30 erhaltenen angereicherten Fraktion des Isomerengemischs von 30 und 67 abgetrennt (vgl. Kap.3.3.5.1.).

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.16): 1.23 (d, 3H, 5-H)
1.77 (mc, 1H, 3-H)
2.43 (mc, 1H, 3-H)
3.14-3.28 (mc, 1H, 4-H)
5.38 (s br., 1H, 2-H)

Abbildung 16: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 4-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (67)



GC/MS: m/e = 366 (7%,M^+), 301(10), 219(3), 131(10), 69(57), 68(53), 55 (100%,$C_4H_7^+$).

9.7. 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a)

Reaktionszeit: 7 d; Säulentemperatur -20°C. Für die chromatographische Reinigung wurde partiell mit Essigsäure belegtes Kieselgel verwendet.

Ansatz: 6.4 mmol Ausbeute: 240 mg = 10%

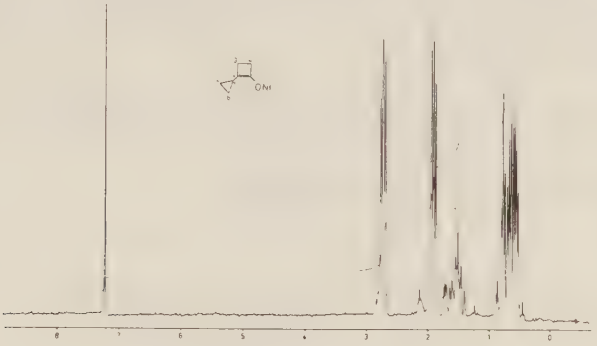
^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.17): 0.54-0.87 (m, 4H, 6-H und 7-H)
1,45-1.75 (m, 1H, 5-H)
1.88-1.95 (m als Pseudotriplett, 2H, 3-H)
2.70-2.77 (m als Pseudotriplett, 2H, 4-H)

IR: 3090, 3020, 2980, 2940, 2860, 1710, 1420, 1350, 1240, 1205, 1140, 1030, 1005, 985.

MS: m/e = 392 (7%,M^+), 364(1), 219(7), 131(9), 109(14), 81(100), 79(63).

GC: Reinheit ca. 93%.

Abbildung 17: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a)



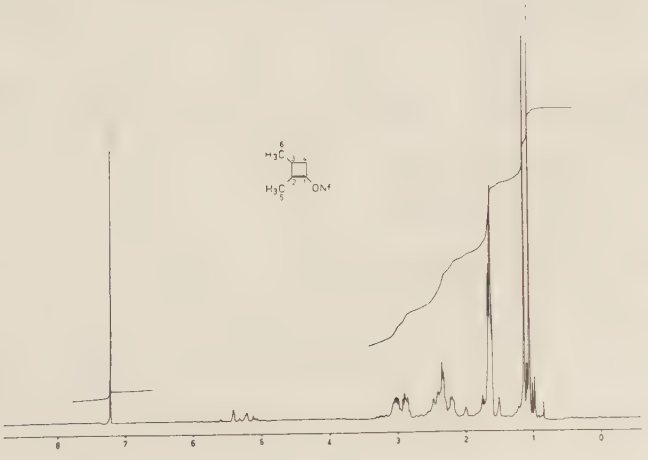
9.8. cis-2,3-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68b)

Reaktionszeit: 4 d; Säulentemperatur: -20°C.

Ausbeute (halber Ansatz): 290 mg = 7%

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.18): 1.12 (d, 3H, 6-H)
1.64-1.79 (m, 3H, 5-H)
2.19-2.49 und 2.85-3.08 (2m, 2+1 H, 3-H und 4-H)

Abbildung 18: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von cis-2,3-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68b)



IR: 2970, 2940, 2880, 1720, 1425, 1355, 1245, 1205, 1145, 1080, 1070, 1035, 1020, 895.

MS: m/e = 380 (13%,M^+), 301(13), 219(4), 131(11), 69(100).

GC: Reinheit ca. 80%.

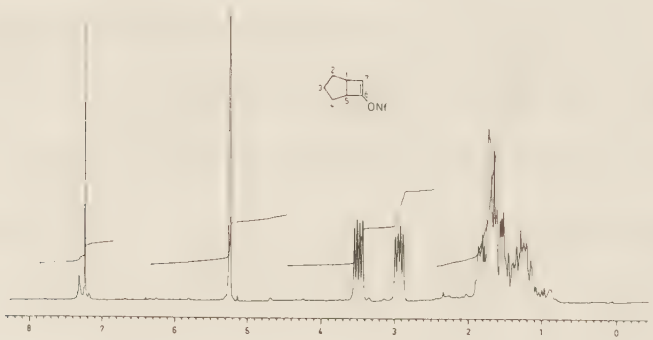
9.9. Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-6-yl-nonaflat (69b)

Reaktionszeit: 3 d; Säulentemperatur -15°C.

Ausbeute: 1.4 g = 18%

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.19): 0.95-1.95 (m, 6H, 2-H, 3-H und 4-H)
2.92 (dd, 1H, 1-H)
3.48 (dd, 1H, 5-H)
5.25 (s br., 1H, 7-H)

Abbildung 19: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-6-yl-nonaflat (69b)



IR: 2960, 2870, 1630, 1430, 1355, 1300, 1250, 1150, 1000, 950, 910.

MS: m/e = 392 (13%,M^+), 310(4), 219(3), 131(5), 109(46), 93(30), 91(61), 81(100).

$C_{11}H_9F_9O_3S$ (392.2): Ber. C 33.68 H 2.31
Gef. C 33.49 H 2.16

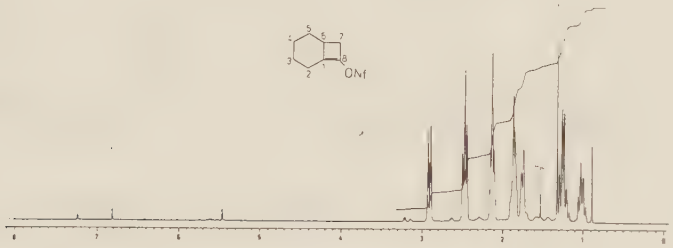
9.10. Bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en-8-yl-nonaflat (68c)

Reaktionszeit: 3 d; Säulentemperatur: -25°C.

Ausbeute: 3.8 g = 47%

^{1}H-NMR (400 MHz; Abb.20): 0.95-1.08 (m, 1H)
1.20-1.35 (m, 2H)
1.68-1.80 (m, 1H)
1.80-1.93 (m, 2H)
2.08-2.18 (m, 2H, 2-H)
2.43-2.53 (m, 2H, 7-H)
2.92 (mc, 1H, 6-H)

Abbildung 20: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von Bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en-8-yl-nonaflat (68c)



IR: 2970, 2890, 1730, 1435, 1360, 1255, 1210, 1150, 1110.

MS: m/e = 406 (22%,M^+), 219(8), 106(69), 95(100), 81(92).

$C_{12}H_{11}F_9O_3S$ (406.2): Ber. C 35.48 H 2.73
Gef. C 35.45 H 2.50

GC: Das Produkt enthält noch ca. 2% des "Hofmann"-Isomeren 69c (vgl. auch Abb. 20 und 21).

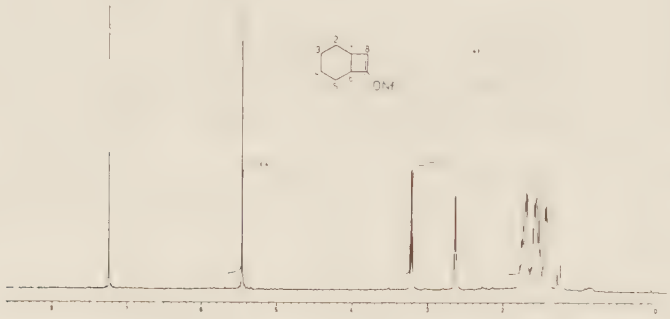
9.11. Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-7-yl-nonaflat (69c)

Ca. 1 g einer mit 69c angereicherten Fraktion von 68c wird bei +10°C mit Pentan als Fließmittel über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert. Dabei zersetzt sich das reaktivere

Nonaflat 68c vollständig, während ca. 20 mg 69c mit kurzer Retentionszeit rein erhalten werden.

^{1}H-NMR (400 MHz; Abb.21): 1.35-1.82 (m, 8H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H)
2.63 (mc als Quartett, 1H, 1-H)
3.21 (mc als Quartett, 1H, 6-H)
5.46 (s, 1H, 8-H)

Abbildung 21: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-7-yl-nonaflat (69c)



9.12. Bicyclo[6.2.0]decenyl-nonaflate (68d und 69d)

Reaktionszeit: 2.5 d; Säulentemperatur -20°C.

Ausbeute (halber Ansatz): 3.7 g = 43%

Bei der Umsetzung von Bicyclo[4.2.0]decan-9-on (42d) mit Nf_2O (33) erhält man nach Aufarbeitumg ein Gemisch, das im wesentlichen aus Bicyclo[6.2.0]dec-1(10)-en-10-yl-nonaflat (68d) und Bicyclo[6.2.0]dec-9-en-9-yl-nonaflat (69d) im Verhältnis 70:30 besteht. Der Gesamtanteil der beiden Nonaflate ist mittels GC nicht genau zu bestimmen, da diese sich in Abhängigkeit von den GC-Bedingungen verschieden stark auf der Säule zersetzen. Er liegt zwischen 80 und 90%.

Abbildung 4 (S.33) zeigt das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Nonaflatgemischs.

Bei der Chromatographie von ca. 2 g des Gemischs von 68d und 69d bei +10°C mit Pentan als Fließmittel über Kieselgel wurden 25 mg Bicyclo[6.2.0]dec-9-en-9-yl-nonaflat (69d) erhalten. Abbildung 5 (S.34) zeigt das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 69d. Die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale von 68d und 69d ergibt sich aus dem Vergleich der beiden auf S.33 und S.34 abgebildeten Spektren:

68d, ^{1}H-NMR (400 MHz): 1.25-2.15 (m, 12 H, 2-H bis 7-H)
2.25-2.97 (m, 2H, 9-H)
2.93 (mc, 1H, 8-H)

69d, ^{1}H-NMR (400 MHz): 1.2-1.9 (m, 12H, 2-H bis 7-H)
2.53 (mc, 1H, 1-H)
3.03 (mc, 1H, 8-H)
5.33 (s, 1H, 10-H)

68d/69d, MS: m/e = 434 (8%,M^+), 392 (3%,$M^+-C_3H_6$), 219(1), 204(11), 190(19), 81(89), 67(100).

9.13. 2,4-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (70)

Reaktionszeit: 7 d; Säulentemperatur: -20°C.

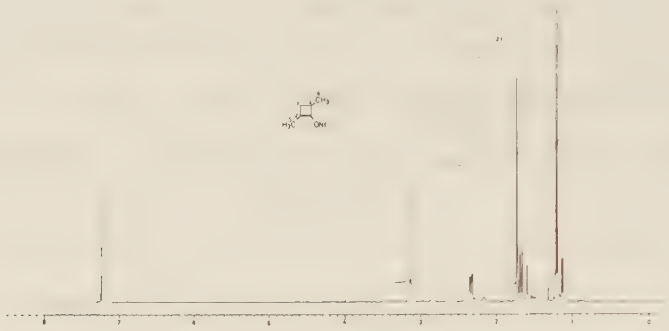
Ausbeute (halber Ansatz): 640 mg = 17%

^{1}H-NMR (400 MHz; Abb.22): 1.20 (d, 3H, 6-H)
1.68 (m, 1H, 3-H)
1.75 (m eng, 3H, 5-H)
2.33 (mc, 1H, 3-H)
3.10-3.18 (m, 1H, 4-H)

GC/MS: m/e = 380 (23%,M^+), 301(2), 219(3), 131(9), 119 (7), 81(43), 69(100).

GC: Reinheit ca. 90%.

Abbildung 22: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 2,4-Dimethyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (70)



10. Solvolysen

10.1. Durchführung der Solvolysen und Identifizierung der Solvolyseprodukte

10.1.1. Analytisches Verfahren

AAV: 10 µl des jeweiligen Nonaflats werden in 500 µl Solvens unter Zusatz eines 1.1-1.5 fachen Überschusses an Triethylamin in einem mit Septum verschlossenen Gläschen unter Rühren solvolysiert. Die Solvolysetemperatur beträgt je nach Reaktivität des Nonaflats 25-70°C. (In zwei Fällen wurden als Puffer statt NEt_3 25 mg 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin (65) verwendet; die jeweiligen Solvolysetemperaturen sind im Allgemeinen Teil dieser Arbeit angegeben.)

Der Reaktionsverlauf sowie die qualitative und quantitative Produktzusammensetzung nach vollständigem Umsatz werden gaschromatographisch ermittelt (automatische Integration der Peakflächen; keine Korrektur bezüglich der Wiedergabefaktoren des FID).
Die Solvolyseprodukte werden, soweit möglich, durch Vergleich ihrer GC-Retentionszeiten und Massenspektren (aus GC/MS-Kopplung) mit denen authentischer Verbindungen identifiziert.

10.1.2. Halbpräparatives Verfahren

AAV: 0.25-1 g Nonaflat werden mit 1.2 fachem Überschuß an Triethylamin in 8-12 ml TFE solvolysiert. Wenn die Umsetzung genügend weit fortgeschritten ist, wird das Solvens über eine kurze Vigreuxkolonne weitgehend abdestilliert. Anschließend werden alle restlichen flüchtigen Bestandteile der Solvolyse bei 0.1 Pa (10^{-3} Torr) in eine Kühlfalle kondensiert. Aus der so erhaltenen Probe werden die Solvolyseprodukte, eventuell nach Verdünnung mit Chloroform, durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und zur Messung der ^{1}H-NMR- und GC/MS-Spektren in $CDCl_3$ aufgenommen. Die Auftrennung der Produkte gelingt teilweise erst durch zweimalige sukzessive Gaschromatographie an Säulen gleicher oder verschiedener Belegung.
Die Identität der isolierten Solvolyseprodukte mit den bei den analytischen Solvolysen erhaltenen wird nach Aufnahme der Spektren durch nochmalige Kapillargaschromatographie sichergestellt.

Bei den Solvolysen von 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32) und 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a) sowie bei

Solvolysen in wässrigen Solventien wurde wie folgt aufgearbeitet:

Das Solvolysegemisch wird mit Wasser versetzt und mehrfach mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen über Na_2SO_4 werden Ether und Solvens weitgehend abdestilliert; anschließend wird wie oben verfahren. Im Fall der Solvolyse von 32 wird TFE durch Chromatographie über Kieselgel (Eluens Pentan/Ether 8:1) vollständig entfernt.

10.2. Solvolyseprodukte

Die bei den Solvolysen der einzelnen 1-Cyclobutenyl-nonaflate erhaltenen Produkte sind mit ihren spektroskopischen Daten im folgenden zusammengestellt. Produkte, bei denen ^{1}H-NMR-Daten angegeben sind, wurden nach dem halbpräparativen Verfahren identifiziert. Die Identifizierung der übrigen Solvolyseprodukte erfolgte nach dem analytischen Verfahren. Spektroskopische Daten dieser Verbindungen sind in der zitierten Literatur oder - im Fall der substituierten Cyclobutanone - an der angegebenen früheren Stelle dieser Arbeit beschrieben.

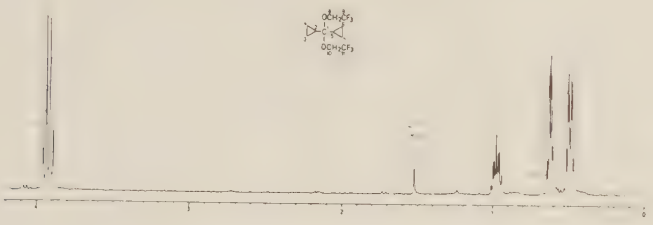
10.2.1. Solvolyseprodukte von 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (68a)

Dicyclopropylketon (75) [89]

Dicyclopropyl-bis-(2,2,2-trifluorethoxy)methan (76) [15]

^{1}H-NMR (400 MHz; Abb.23): 0.48 (mc, 4H, Dreiring-CH_2)
0.62 (mc, 4H, Dreiring-CH_2)
0.97 (mc, 2H, Dreiring-CH)
3.92 (q, 4H, 8-H und 10-H, J = 8.7 Hz)

Abbildung 23: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von Dicyclopropyl-bis-(2,2,2-trifluorethoxy)methan (76)



2-Cyclopropyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (77) [15]

^{1}H-NMR (400 MHz): 0.46 (mc, 2H, Dreiring-CH_2)
0.59 (mc, 2H, Dreiring-CH_2)
1.41 (mc, 1H, Dreiring-CH)
1.77 (mc als Pseudo-t, 3-H)
2.42 (mc als Pseudo-t, 4-H)
3.19 (q, 2H, CH_2CF_3)

1-Cyclopropyl-4-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-butin (78) [15]

^{1}H-NMR (400 MHz): 0.59 (m, 2H, Dreiring-CH_2)
0.68 (m, 2H, Dreiring-CH_2)
0.8-0.9 (m, 1H, Dreiring-CH)
2.42 (dt, 2H, 3-H)
3.66 (t, 2H, 4-H)
3.83 (q, 2H, CH_2CF_3)

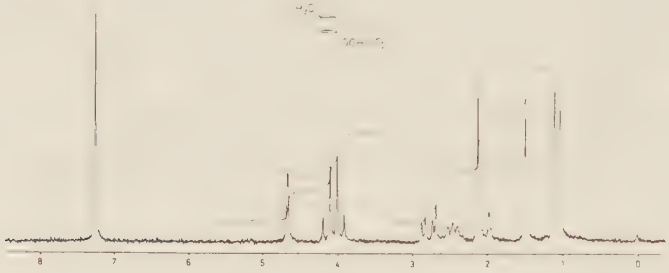
10.2.2. Solvolyseprodukte von 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (32)

3-Methyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (81b)

^{1}H-NMR (90 MHz, Abb.24): 1.11 (d, 3H, 5-H)
2.00-2.89 (m, 3H, 3-H und 4-H)
4.06 (q, 2H, 6-H)
4.46 (s br., 1H, 2-H)

GC/MS: m/e = 166 (100%,M^+), 151 (84%,M^+-CH_3).

Abbildung 24: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Methyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (81b)

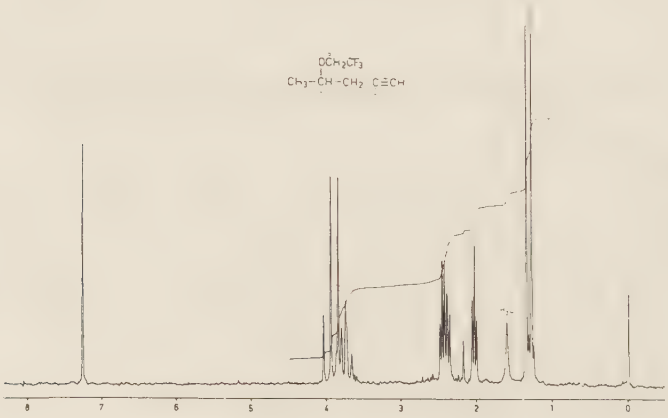


3-Methylcyclobutanon (54; S.97)

4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-1-pentin (82b)

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.25): 1.29 (d, 3H, 5-H)
2.00 (t, 1H, 1-H)
2.40 (mc, 2H, 3-H)
3.64-3.95 (m, 1H, 4-H)
3.87 (q, 2H, 6-H)

Abbildung 25: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-1-pentin (82b)



Anmerkung zu Abbildung 25: Die beiden Protonen an C-6 von 82b sind wegen des asymmetrischen C-Atoms 4 diastereotop und daher im Prinzip magnetisch nicht äquivalent [90]. Es tritt jedoch hier wie in einigen ähnlichen Fällen zufällige Äquivalenz auf; die Multiplizität des Signals wird deshalb mit q angegeben. Die korrekte Bezeichnung der Multiplizität (2 dq) wird im folgenden nur verwendet, wenn eine Aufspaltung auch optisch im Spektrum erkennbar ist.

GC/MS: m/e = 166 (fehlt,M^+), 127 (100%,M^+-C_3H_3), 83 (17%, CH_2CF_3), 67 (5%,$C_5H_7^+$), 44 (50%, CH_3CHO^+).

4-Pentin-2-ol (83b)

^{1}H-NMR (90 MHz): 1.25 (d, 3H, CH_3)
1.76 (s, 1H + H_2O, OH)
2.04 (t, 1H, 5-H)
2.29-2.40 (m, 2H, CH_2)
3.96 (2dq, 2H, CH_2CF_3)

GC/MS: m/e = 84 (fehlt,M^+), 69(4), 45 (100%,M^+-C_3H_3).

1-Brom-3-methyl-1-cyclobuten (87)

^{1}H-NMR (90 MHz): 1.15 (d, 3H, CH_3)
2.24-2.43 (m, 1H, Vierring)
2.84-3.10 (m, 2H, Vierring)
6.14 (s br., 1H, Vinyl-H)

GC/MS: m/e = 146/148 (100%,M^+), 131/133 (2%,M^+-CH_3), 67(100).

4-Brom-1-pentin (88)

GC/MS: m/e = 146/148 (fehlt,M^+), 107/109 (8%,M^+-C_3H_3), 67 (100%, $C_5H_7^+$).

88 zersetzte sich beim Aufarbeiten der Solvolyse und konnte daher nicht durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum identifiziert werden. Die Signale 107/109 im MS (Abspaltung des Propinylrests) sind jedoch für diese Struktur typisch.

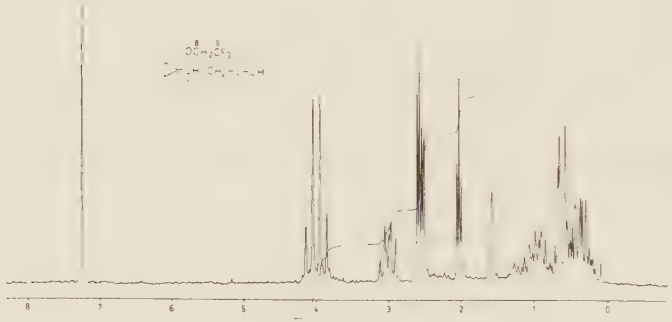
1-Brommethylen-2-methylcyclopropan (Z und E, 89 und 90) [68]

10.2.3. Solvolyseprodukte von 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66a)

4-Cyclopropyl-4-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-butin (82c)

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb. 26): 0.03-1.24 (m, 5H, Dreiring)
2.00 (t, 1H, 1-H)
2.53 (dd, 2H, 3-H)
2.98 (dt, 1H, 4-H)
3.97 (q, 2H, 8-H)

Abbildung 26: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 4-Cyclopropyl-4-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-butin (82c)



GC/MS: m/e = 192 (fehlt,M^+), 153 (100%,$M^+-C_3H_3$), 113(12), 91(5), 83(5), 77(5), 53(26).

1-Cyclopropyl-3-butin-1-ol (83c)

^{1}H-NMR (90 MHz): 0.16-0.65 (m, 4H, Dreiring-CH_2)
0.83-1.25 (m, 1H, Dreiring-CH)
1.88 (s, 1H + H_2O, OH)
2.04 (t, 1H, 4-H)
2.43-2.54 (mc, 2H, CH_2)
3.05 (2 dq, 2H, CH_2CF_3)

GC/MS: m/e = 110 (fehlt,M^+), 91(3), 71 (100%,$M^+-C_3H_3$), 53 (13).

7-Brom-4-hepten-1-in (91)

^{1}H-NMR (90 MHz): 1.97-2.18 (m, 1H, 1-H)
2.41-2.69 (m, 2H, 6-H)
2.88-2.99 (m, 2H, 3-H)
3.27-3.97 (m, 2H, 7-H)
5.36-5.82 (m, 2H, Vinyl-H)

GC/MS: m/e = 172/174 (10%,M^+), 93 (10%,M^+-Br), 91(100), 77(90).

7-(2,2,2-Trifluorethoxy)-4-hepten-1-in (92)

^{1}H-NMR (90 MHz): 2.07 (t, 1H, 1-H)
2.25-2.55 (m, 2H, 6-H)
2.84-2.95 (m, 2H, 3-H)
3.35-3.94 (2 m, 2 + 2 H, 7-H und CH_2CF_3)
5.48-5.64 (m, 2H, Vinyl-H)

GC/MS: m/e = 192 (fehlt,M^+), 191 (2%,M^+-Alkin-H), 153 (2%,M^+-C_3H_3), 113(50), 91(100), 77(79).

1-(2-Propinyl)-2-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobutan (93)

^{1}H-NMR (90 MHz): 2.00 (t, 1H, Alkin-CH)
1.64-2.92 (m, 6H, Vierring)
2.34 (dd, 2H, CH_2)
4.11-4.38 (m, 2H, CH_2CF_3)

GC/MS: m/e = 192 (1%,M^+), 93 (45%,$M^+-OCH_2CF_3$), 91(93), 77(100).

E-3-Brom-1-cyclopropyl-1,3-butadien (94)

^{1}H-NMR (400 MHz): 0.48-0.52 (m, 2H, Dreiring-CH_2)
0.79-0.84 (m, 2H, Dreiring-CH_2)
1.47-1.54 (m, 1H, Dreiring-CH)
5.42 (d, 1H, 4-H, J = 1.5 Hz)
5.56 (dd, 1H, 1-H)
5.63 (s, 1H, 4-H)
6.10 (d, 1H, 2-H, J = 14.7 Hz)

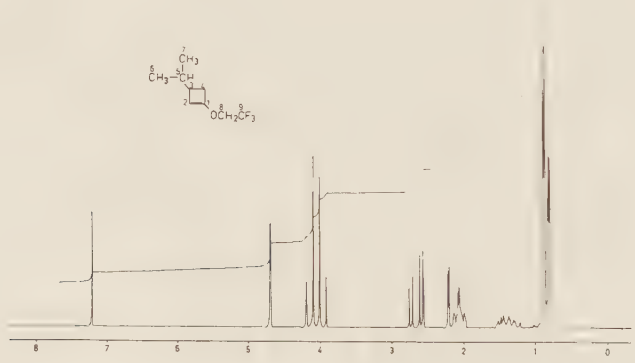
GC/MS: m/e = 172/174 (14%,M^+), 93 (66%,M^+-Br), 91(71), 77(100).

10.2.4. Solvolyseprodukte von 3-Isopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (66b)

3-Isopropyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (81d)

^{1}H-NMR (90 MHz; Abb.27): 0.87 und 0.89 (2 d, 6H, 6-H und 7-H)
1.23-1.54 (m, 1H, 5-H)
2.02-2.24 (m, 2H, 3-H und 4-H)
2.69 (dd, 1H, 4-H)
4.08 (q, 2H, 8-H)
4.71 (d, 1H, 2-H, J = 0.9 Hz)

Abbildung 27: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Isopropyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (81d)



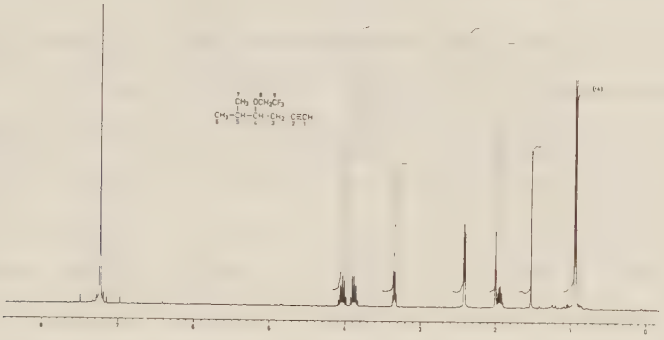
GC/MS: m/e = 194 (31%,M^+), 179(30), 151 (100%,M^+-C_3H_7), 68(73).

5-Methyl-4-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-hexin (82d)

^{1}H-NMR (400 MHz; Abb.28): 0.929 und 0.934 (2 d, 6H, 6-H und 7-H).
1.93 (mc, 1H, 5-H)
1.99 (t, 1H, 1-H)
2.41 (dd, 2H, 3-H)
3.33 (dt als q, 1H, 4-H)
3.87 und 4.03 (2 dq, 2H, 8-H)

GC/MS: m/e = 194 (1%,M^+), 179(8), 155 (100%,M^+-C_3H_3).

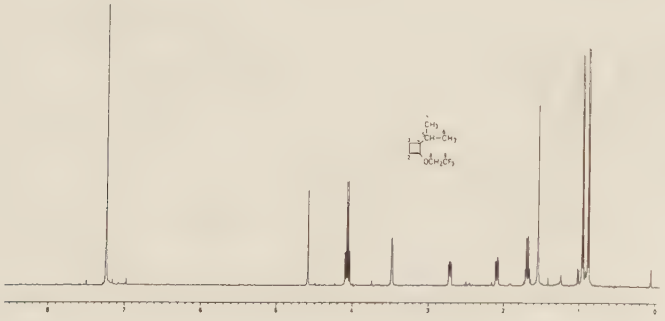
Abbildung 28: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 5-Methyl-4-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-hexin (82d)



4-Isopropyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (84)

^{1}H-NMR (400 MHz; Abb.29): 0.87 und 0.94 (2 d, 6H, 6-H und 7-H)
1.68 (mc, 1H, 5-H)
2.09 (dd, 1H, 3-H)
2.73 (mc, 1H, 3-H)
3.47 (s br., 1H, 4-H)
4.06 (q, 2H, 8-H)
4.58 (s br., 1H, 2-H)

Abbildung 29: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 4-Isopropyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (84)



GC/MS: m/e = 194 (23%,M^+), 179 (100%,M^+-CH_3).

4-Methyl-5-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-hexin (86a, zwei Diastereomere)

Eine Trennung der Diastereomerenpaare 86a durch präparative Gaschromatographie gelang nicht. Es konnten jedoch auf diesem Weg zwei Fraktionen gewonnen werden, die die beiden Verbindungen 86a sowie den Trifluorethylether 86b (siehe unten) in verschiedenen Mengenverhältnissen enthielten. Der Vergleich der 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektren dieser beiden Fraktionen ermöglichte die Identifizierung von 86a und 86b. Durch Vergleich der Gaschromatogramme der beiden Fraktionen mit dem der nicht aufgearbeiteten Solvolyse war eine Zuordnung der Peaks und damit die quantitative Bestimmung der Produktzusammensetzung möglich.

^{1}H-NMR (400 MHz) der beiden Trifluorethylether 86a:

I/II: 0.98/1.00 (d, 3H, CH_3)
1.14/1.15 (d, 3H, CH_3)
1.76-1.86/1.73-1.83 (m, 1H, 4-H)
1.939/1.942 (t, 1H, 1-H)
2.27 und 2.38 (2 m)/2.11 und 2.33 (2 ddd) (2H, CH_2)
3.46/3.61 (mc, 1H, 5-H)
ca. 3.7-3.9 (m, 2H, CH_2CF_3)

GC/MS: (I+II): m/e = 194 (1%,M^+), 127 (100%,M^+-C_5H_7), 179(10).

4-Methyl-4-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-hexin (86b)

^{1}H-NMR (400 MHz): 0.89 (t, 3H, 6-H)
1.26 (s, 3H, CH_3)
1.61 und 1.66 (2 dq, 2H, 5-H)
2.00 (t, 1H, 1-H)
2.28 und 2.38 (m, 2H, 3-H)
ca. 3.7-3.9 (m, 2H, CH_2CF_3)

GC/MS: m/e = 194 (fehlt,M^+), 179(17), 165 (42%,M^+-C_2H_5), 155 (100%,M^+-C_3H_3).

5-Methyl-5-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-hexin (86c)

^{1}H-NMR (90 MHz): 1.19 (s, 6H, Methylgruppen)
1.66-1.84 (m, 2H, 4-H)
1.91 (t, 1H, 1-H)
2.09-2.28 (m, 2H, 3-H)
3.68 (q, 2H, CH_2CF_3)

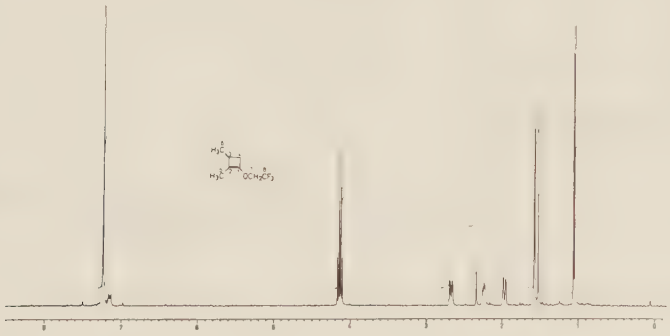
GC/MS: m/e = 194 (1%,M^+), 179(27), 141 (100%,$M^+-C_4H_5$).

10.2.5. Solvolyseprodukte der dimethylsubstituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate 68b und 70

2,3-Dimethyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (98):

^{1}H-NMR (400 MHz, Abb.30): 1.05 (d, 3H, 6-H)
1.58 (m, 3H, 5-H)
1.96 (mc, 1H, 4-H)
2.23 (mc, 1H, 3-H)
2.77 (mc, 1H, 4-H)
4.13 (q, 2H, 7-H)

Abbildung 30: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 2,3-Dimethyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (98)



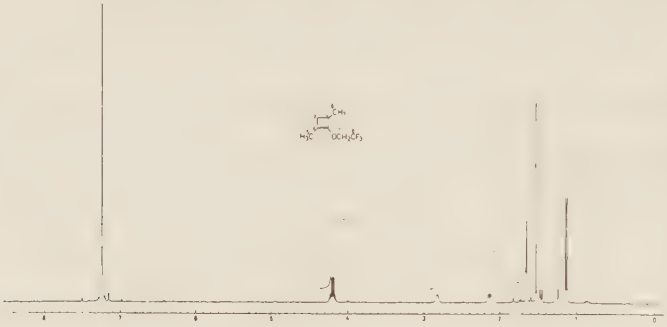
GC/MS: m/e = 180 (100%,M^+), 165(73), 140(7), 127(13).

2,3-Dimethylcyclobutanon (42a, cis/trans, S.93)[11]

2,4-Dimethyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (99)

^{1}H-NMR (400 MHz, Abb.31): 1.13 (d, 3H, 6-H)
1.47 (m, 1H, 3-H)
1.66 (m, 3H, 5-H)
2.14 (mc, 1H, 3-H)
2.82 (m, 1H, 4-H)
4.20 (2 dq, 2H, 7-H)

Abbildung 31: 400 MHz-^{1}-H-NMR-Spektrum von 2,4-Dimethyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobuten (99)



GC/MS: m/e = 180 (90%,M^+), 179(43), 165(90), 67(100).

2,4-Dimethylcyclobutanon (55c, cis/trans, S.106)

5-(2,2,2-Trifluorethoxy)-2-hexin (95)

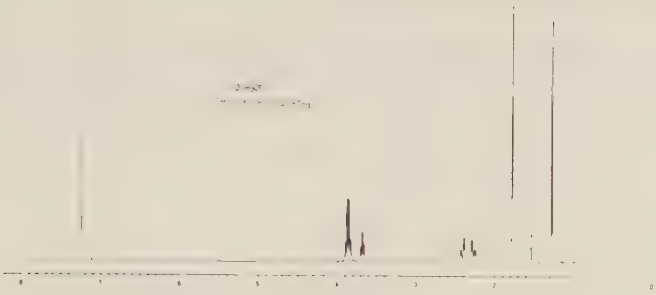
^{1}H-NMR (400 MHz, Abb.32): 1.27 (d, 3H, 6-H)
1.77 (t, 3H, 1-H)
2.22-2.33 und 2.36-2.47 (m, 2H, 4-H)
3.67 (tq als Pseudosextett, 1H, 5-H)
3.87 (2 dq, 2H, 7-H)

GC/MS: m/e = 180 (37%,M^+), 165(33), 127 (100%,$M^+-C_4H_5$).

4-Hexin-2-ol (96) [11]

Methyl-(2-methylcyclopropyl)keton (97, cis/trans) [91]

Abbildung 32: 400 MHz-^{1}-H-NMR-Spektrum von 5-(2,2,2-Trifluorethoxy)-2-hexin (95)

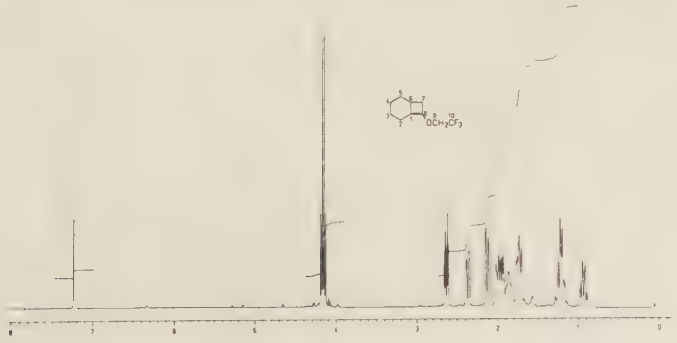


10.2.6. Solvolyseprodukte der bicyclischen "Saizew"-Nonaflate 68c und 68d

8-(2,2,2-Trifluorethoxy)bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (110)

^{1}H-NMR (400 MHz, Abb.32): 0.86-1.00 (m, 1H)
1.15-1.20 (m, 2H)
1.65-1.78 (m, 2H)
1.80-1.90 (m, 1H)
1.90-2.04 (m, 2H)
2.14 (dd, 1H, 7-H)
2.37 (dd, 1H, 7-H)
2.64 (dt, 1H, 6-H)
4.17 (q, 2H, 9-H)

Abbildung 32: 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 8-(2,2,2-Trifluorethoxy)bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (110)



GC/MS: m/e = 206 (57%,M^+), 191(35), 177(30), 165(10), 152(2), 127(16), 107(30), 91(57), 79(71), 43(100).

Bicyclo[4.2.0]octan-7-on (42c, S.95)

10-(2,2,2-Trifluorethoxy)bicyclo[6.2.0]dec-1(10)-en (111)

GC/MS: m/e = 234 (fehlt,M^+), 219(10), 206(12), 205(13), 193(13), 191(33), 178(14), 177(13), 165(100), 153(14), 152(16), 139(57).

4-(2,2,2-Trifluorethoxy)cyclodecin (112) [38]

Bicyclo[6.2.0]decan-9-on (42d, cis/trans) [38]

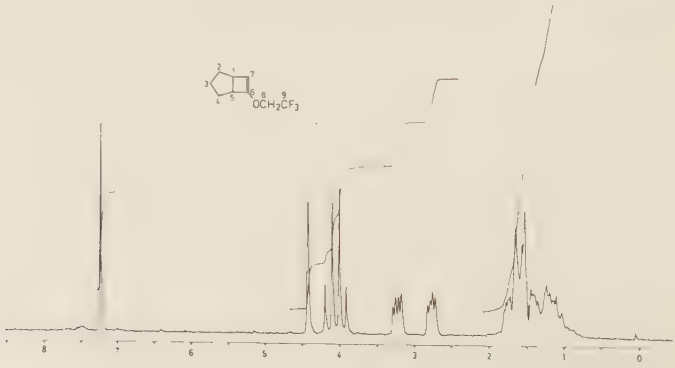
3-Cyclodecinol (113) [38]

10.2.7. Solvolyseprodukte der bicyclischen "Hofmann"-Nonaflate 69b, 69c und 69d

6-(2,2,2-Trifluorethoxy)bicyclo[3.2.0]hept-6-en (115)

^{1}H-NMR (90 MHz, Abb.33): 0.75-1.80 (m, 6H, 2-H, 3-H und 4-H)
2.77 (m, 1H, 5-H)
3.23 (m, 1H, 1-H)
4.05 (q, 2H, 8-H)
4.43 (s br., 7-H)

Abbildung 33: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 6-(2,2,2-Trifluorethoxy)bicyclo[3.2.0]hept-6-en (115)



GC/MS: m/e = 192 (59%,M^+), 177(100), 164(39), 109(34), 93(43), 91(38), 81(63).

trans-2-Ethinyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclopentan (117) [39]

GC/MS: m/e = 192 (fehlt,M^+), 191 (32%,M^+-H), 177(24), 152(46), 139(61), 93(88), 91(100).

Bicyclo [3.2.0]heptan-6-on (42b, S.95)

trans-2-Ethinylcyclopentanol (116) [39]

trans-2-Ethinylcyclohexanol (118) [39]

7-(2,2,2-Trifluorethoxy)bicyclo [4.2.0]oct-7-en (119)

GC/MS: m/e = 206 (9%,M^+), 191(15), 178(13), 177(55), 165(10), 164(6), 67(100).

trans-2-Ethinyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclohexan (120) [39]

GC/MS: m/e = 206 (fehlt,M^+), 191(29), 178(27), 177(23), 165(28), 139 (100).

9-(2,2,2-Trifluorethoxy)bicyclo [6.2.0]dec-9-en (121)

GC/MS: m/e = 234 (13%,M^+), 219(10), 205(15), 192(35), 191(72), 180(49), 177(88), 67(100).

trans-2-Ethinyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclooctan (122)

GC/MS: m/e = 234 (fehlt,M^+), 233(2), 205(7), 191(25), 165(61), 139(49), 91(85), 79(100).

10.3. Kinetische Messungen

In einem thermostatisierten Gefäß mit Magnetrührer, Motorkolbenbürette und Einstabmeßkette mit eingebauter Elektrolytbrücke (Glaselektrode und Ag/AgCl-Referenzelektrode) [69] werden 35 ml 80% TFE mit jeweils 5 µl Nonaflat versetzt. Die bei der Solvolyse freigesetzte Nonafluorbutansulfonsäure wird automatisch bei pH = 5 mit einer Lösung von NaOH (c = 0.015 mol/l) in 80% TFE titriert. Dabei liefert der Schreiber unmittelbar Zeit-Umsatz-Kurven, die mit Hilfe eines Rechenprogramms parallel nach den beiden folgenden Verfahren ausgewertet werden:

a) Auswertung nach dem integrierten Zeitgesetz erster Ordnung. Der Rechner ermittelt die Geschwindigkeitskonstante als Steigung einer Ausgleichsgeraden durch die $\ln(x_o-x)/t$-Wertepaare (x_o = Gesamtreagenzverbrauch; x = Reagenzverbrauch zur Zeit t).

b) Verfahren nach G u g g e n h e i m [92]. Bei dieser Methode muß x_o bzw. die eingesetzte Nonaflatmenge nicht bekannt sein.

Die im allgemeinen Teil dieser Arbeit (S.76) angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind, wenn nicht anders vermerkt, die Mittelwerte von 3-6 Messungen.

11. Literatur

1) z.B.: G.A.Olah und P.v.R.Schleyer (Ed.), Carbonium Ions, John Wiley and Sons, New York 1968.

2) M.Hanack und J.Häffner, Tetrahedron Lett. 1964, 2191.
M.Hanack und J.Häffner, Chem.Ber. 99, 1077 (1966).
C.A.Grob und G.Cseh, Helv.Chim.Acta 47, 194 (1964).

3) P.J.Stang, Z.Rappoport, M.Hanack und L.R.Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.

4) L.R.Subramanian und M.Hanack, J.Chem.Educ. 52, 80 (1975).
M.Hanack, Acc.Chem.Res. 9, 364 (1976).
M.Hanack, Angew.Chem. 90, 346 (1978).

5) P.J.Stang, M.Hanack und L.R.Subramanian, Synthesis 1982, 85.

6) L.Radom, P.C.Hariharan, J.A.Pople und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 95, 6531 (1973).

7) L.R.Subramanian und M.Hanack, Chem.Ber. 105, 1465 (1972).

8) E.Lamparter und M.Hanack, Chem.Ber. 105, 3789 (1972).
R.J.Hargrove und P.J.Stang, Tetrahedron 32, 37 (1976).

9) M.Hanack, H.Bentz, R.Märkl und L.R.Subramanian, Ann.Chem. 1978, 1894.

10) L.R.Subramanian und M.Hanack, Angew.Chem. 84, 714 (1972).
L.R.Subramanian und M.Hanack, J.Org.Chem. 42, 174 (1977).

11) M.Hanack, S.Bocher, I.Herterich, K.Hummel und V.Vött, Liebigs Ann.Chem. 733, 5 (1970).

12) M.Hanack, T.Bäßler , W.Eymann, W.E.Heyd und R.Kopp, J.Am.Chem.Soc. 96, 6686 (1974).

13) M.Hanack, C.J.Collins, H.Stutz und B.M.Benjamin, J.Am.Chem.Soc. 103, 2356 (1981).

14) M.Hanack und H.J.Schneider, Fortschr.Chem.Forsch. 8, 554 (1967).

15) M.Hanack, E.J.Carnahan, A.Krowczynski, W.Schoberth, L.R. Subramanian und K.Subramanian, J.Am.Chem.Soc. 101, 100 (1979).

16) H.Fischer, K.Hummel und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 26, 2169 (1969).

17) Y.Apeloig, J.B.Collins, D.Cremer, T.Bally, E.Haselbach, J.A.Pople, J.Chandrasekhar und P.v.R.Schleyer, J.Org. Chem. 45, 3496 (1980).

18) W.J.Hehre und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. 97, 6941 (1975).

19) W.Franke, H.Schwarz und P.Stahl, J.Org.Chem. 45, 3493 (1980).

20) W.Franke und H.Schwarz, J.Org.Chem. 46, 2806 (1981).

21) J.L.Derocque, F.B.Sundermann, N.Youssif und M.Hanack, Ann.Chem. 1973, 419.

22) K.Subramanian und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 1973, 3365.

23) W.Schoberth, Dissertation, Saarbrücken 1977.

24) M.Hanack, W.Schumacher und E.Kunzmann, Chem.Ber. 115, 1467 (1982).

25) D.Seebach, Isocyclische Vierringverbindungen, in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Ed. E.Müller, Band IV/4, S.1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

26) a) W.T.Brady, Synthesis 1971, 415.
b) L.Ghosez, R.Montaigne, A.Roussel, H.Vanlierde und P.Mollet, Tetrahedron 27, 615 (1971).

27) D.van Leusen und A.M.van Leusen, Synthesis 1980, 325.

28) R.W.Holder, J.Chem.Educ. 53, 81 (1976).

29) D.A.Bak und W.T.Brady, J.Org.Chem. 44, 107 (1979).

30) H.G.Kuivila und O.F.Beumel, J.Am.Chem.Soc. 83, 1246 (1961).

31) R.C.De Selms, Org.Prep.Proced.Int. 5, 303 (1973).

32) W.Kirmse, B.G.v.Bülow und H.Schepp, Liebigs Ann.Chem. 691, 41 (1966).

33) R.J.Crawford und D.M.Cameron, Can.J.Chem. 45, 691 (1967).
C.P.Pinazzi, G.Legeay und J.C.Brosse, Makromol.Chem. 164, 135 (1973).
E.V.Dehmlov, Tetrahedron 28, 175 (1972).
R.Barlet und Y.Vo-Quang, Bull.Soc.Chim.Fr. 1969, 3729.

34) G.Auchter, Diplomarbeit, Tübingen 1980.

35) R.Giger, M.Rey und A.S. Dreiding, Helv.Chim.Acta 51, 1466 (1968).
W.T.Brady, F.H.Parry III, R.Roe jr., E.F.Hoff und L.Smith, J.Org.Chem. 35, 1515 (1970).
W.T.Brady, J.D.Stockton und A.D.Patel, J.Org.Chem. 39 236 (1974).

36) J.J.Gajewski und L.T.Burka, J.Am.Chem.Soc. 94, 8865 (1972).
N.J.Turro und R.B.Gagosian, J.Am.Chem.Soc. 92, 2036 (1970).

37) D.M.McDaniel und N.J.Turro, Tetrahedron Lett. 1972, 3035.
R.Montaigne und L.Ghosez, Angew.Chem. 80, 194 (1968).

38) A.Wächtler, Dissertation, Tübingen 1983.

39) E.Kunzmann, Dissertation, Tübingen 1980.

40) G.Auchter, E.Kunzmann und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 1983, 577.

41) W.F.Berkovitz und A.A.Ozorio, J.Org.Chem. 36, 3787 (1971).

42) V.M.Mićović und M.L.Mihailović, J.Org.Chem. 18, 1190 (1953).

43) R.Machinek und W.Lüttke, Synthesis 1975, 255.

44) H.Pines, W.D.Huntsman und V.N.Ipatieff, J.Am.Chem.Soc. 75, 2311 (1953).

45) J.G.Pritchard und R.L.Vollmer, J.Org.Chem. 28, 1545 (1963).

46) B.M.Trost, Acc.Chem.Res. 7, 85 (1974).

47) I.Lillien und L.Handloser, J.Am.Chem.Soc. 93, 1682 (1971).

48) H.A.J.Carless, J.Metcalfe und E.K.C.Lee, J.Am.Chem.Soc. 94, 7221 (1972).

49) M.Hanack und J.R.Haßdenteufel, Chem.Ber. 115, 764 (1982).

50) J.P.Guthrie, Can.J.Chem. 57, 1177 (1979).

51) F.Muth, Aromatische Sulfonsäureester, in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Ed. E.Müller, Band IX, S. 659, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

52) A.G.Martinez, I.E.Rios und E.T.Vilar, Synthesis 1979, 382.

53) P.J.Stang und W.Treptow, Synthesis 1980, 283.

54) E.Deutsch und N.K.V.Cheung, J.Org.Chem. 38, 1123 (1973).

55) E.Pretsch, J.Seibl, W.Simon und T.Clerc, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin 1981

56) G.Auchter und M.Hanack, Chem.Ber. 115, 3402 (1982).

57) J.March, Advanced Organic Chemistry, 2.Aufl., S. 195, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokio 1977.

58) z.B.: K.B.Wiber, B.H.Hess jr. und A.J.Ashe III, in Lit.[1)], Vol.III, S. 1295.

59) M.Saunders und H.U.Siehl, J.Am.Chem.Soc. 102, 6868 (1980).

60) D.Bethell und V.Gold, Carbonium Ions, Academic Press, London 1967,sowie dort zitierte Literatur.

61) Für die Anregung zu diesen Experimenten danke ich Herrn Prof. C.J.Collins.

62) C.J.Collins, M.Hanack, H.Stutz, G.Auchter und W.Schoberth, J.Am.Chem.Soc., im Druck.

63) H.Stutz, Dissertation, Saarbrücken 1978.

64) E.W.Mavell , Thermal Electrocyclic Reactions, Academic Press, New York 1980.

65) S.Winstein, B.Appel, R.Baker und A.Diaz, Chem.Soc.(London), Special Publication 19, 109 (1965).

66) D.J. Raber, J.M.Harris und P.v.R.Schleyer, in M.Szwarc (Ed.), Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol.2, S.247, John Wiley and Sons, New York 1974.

67) R.Garry und R.Vessière, Tetrahedron Lett. 1972, 2983.

68) G.Hammen, T.Bäßler und M.Hanack, Chem.Ber. 107, 1676 (1974).

69) H.J.Schneider, H.Schneider-Bernlöhr und M.Hanack, Liebigs Ann.Chem. 722, 234 (1969).

70) E.Grunwald und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 70, 846 (1948).

71) F.L.Schadt, T.W.Bentley und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem. Soc. 98, 7667 (1976).

72) L.Sproesser, Dissertation, Tübingen 1981; sowie persönliche Mitteilung.

73) H.C.Brown und J.D.Cleveland, J.Am.Chem.Soc. 88, 2051 (1966).

74) A.D.Walsh, J.Chem.Soc. Faraday Trans. 45, 179 (1949).

75) M.C.R.Symons, Tetrahedron 18, 333 (1962).

76) J.W.Baker und W.S.Nathan, J.Chem.Soc. 1935, 1840.

77) W.D.Pfeifer, C.A.Bahn, P.v.R.Schleyer, S.Bocher, C.E. Harding, K.Hummel, M.Hanack und P.J.Stang, J.Am.Chem. Soc. 93, 1513 (1971).

78) E.C.Lupton jr., Tetrahedron Lett. 1968, 4209.
N.C.Baird, Tetrahedron 26, 2185 (1970).
S.Chang, D.McNally, S.Shary-Tehrany, M.J.Hickey und R.H. Boyd, J.Am.Chem.Soc. 92, 3109 (1970).
S.W.Benson et al., Chem.Rev. 1969, 279.

79) E.Schulte, Chromatographia 9, 315 (1976).
K.Grob und G.Grob, J.Chromatogr. 125, 471 (1976).
D.A.Cronin, J.Chromatogr. 97, 263 (1974).

80) Für die Messung der 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektren danke ich Dr.H.U.Siehl und R.Bretthauer. U.Siehl danke ich außerdem besonders herzlich für die vielen anregenden Diskussionen.

81) Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4.Auflage, Longman Group Ltd., London 1978.
Organikum, 15.Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.

82) G.W.Cannon, R.C.Ellis und J.R.Leal, Org.Synth.Coll.Vol. 4, 597 (1963).

83) J.R.Jacobson und E.D.Amstutz, J.Org.Chem. 19, 1652 (1954).

84) B.E. Hoogenboom, O.H.Oldenziel und A.M.van Leusen, Org. Synth. 57, 102 (1978).

85) L.Friedman, R.L.Litle und W.R.Reichle, Org.Synth.Coll.Vol. 5, 1055 (1973).

86) A.G.Anderson und P.J.Stang, J.Org.Chem. 41, 3034 (1976).

87) H.H.Wasserman, M.J.Hearn, B.Haveaux und M.Thyes, J.Org. Chem. 41, 153 (1976).
K.E.Hine und R.F.Childs, Can.J.Chem. 54, 12 (1976).

88) M.Conrad und C.A.Bischoff, Liebigs Ann.Chem. 204, 143 (1880).

89) E.Weber, Dissertation, Tübingen 1979.
O.E.Curtis jr., J.M.Sandri, R.E.Crocker und H.Hart, Org.Synth.Coll.Vol. 4, 278 (1963).

90) H.Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

91) W.Holweger, Dissertation, Tübingen 1982.

92) R.Huisgen in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Ed. E.Müller, Band III/1, S.99, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Lebenslauf

Gerhard Michael Auchter, geboren am 23. September 1954 in Aalen. Sohn des Bankkaufmanns Heinrich Auchter und seiner Ehefrau Hildegard geb. Ensle.

1961 - 1965	Grundschule in Aalen-Hofherrnweiler
1965 - 1973	Schubart-Gymnasium in Aalen
5. 6. 73	Reifeprüfung
1973 - 1974	Wehrdienst
ab Okt. 1974	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
30. 9. 80	Diplom Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: "Synthese von 3-substituierten Cyclobutanonen"
Okt. 1980 - März 1983	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack
seit Okt. 1980	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Braun, Eckstein, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Meier, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Pommer, Rieker, Rüdorff, Rundel, Schurig, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil und Zeller.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321